

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.241.547.313

РЕАКЦИИ ГАЛОИДАНГИДРИДОВ КИСЛОТ ФОСФОРА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. Н. Пудовик и В. К. Хайруллин

В статье сделан обзор реакций галоидангидридов кислот трехвалентного и пятивалентного фосфора с непредельными соединениями. Эти реакции кроме теоретического представляют большой практический интерес, так как с их помощью возможно получение новых, разнообразных и интересных типов фосфорорганических соединений. В первой части обзора рассмотрены реакции присоединения различных галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора к этиленовым и диеновым углеводородам, α, β -непредельным альдегидам, кетонам и кислотам, а также окислительное хлорфосфорирование непредельных соединений. Вторая часть обзора посвящена рассмотрению реакций хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора с этиленовыми, ацетиленовыми и диеновыми углеводородами, реакций хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора с простыми и сложными виниловыми эфирами, а также реакциям присоединения диалкилхлортио- и диалкилхлорсelenофосфатов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	745
II. Реакции галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора с непредельными соединениями	746
1. Присоединение треххлористого и трехбромистого фосфора к этиленовым углеводородам	746
2. Присоединение галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора к углеводородам с сопряженными двойными связями	748
3. Присоединение галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора к α, β -непредельным альдегидам и кетонам	754
4. Присоединение галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора к α, β -непредельным карбоновым кислотам	759
5. Окислительное хлорфосфорирование непредельных соединений	761
III. Реакции галоидангидридов кислот пятивалентного фосфора с непредельными соединениями	763
1. Реакции хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора с этиленовыми углеводородами	763
2. Реакции пятихлористого фосфора с углеводородами с сопряженной системой двойных и тройных связей	767
3. Реакции хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора с простыми виниловыми эфирами	768
4. Реакции пятихлористого фосфора со сложными эфирами енолов	771
5. Присоединение диалкилхлортио- и диалкилхлорсelenофосфатов к непредельным соединениям	772

I. ВВЕДЕНИЕ

Кроме широко известных реакций замещения галогенидов трех- и пятивалентного фосфора, в которых происходит обмен атомов галогенов на гидроксильную группу, карбонильный кислород или какой-либо орга-

нический остаток, все большее значение приобретают реакции присоединения их к непредельным соединениям. Эти реакции кроме теоретического представляют и большой практический интерес, так как с их помощью возможно получение новых, разнообразных и интересных типов фосфорорганических соединений. До недавнего времени круг исследований реакций присоединения был довольно узок и включал в себя в основном углеводороды этиленового, ацетиленового рядов и непредельные кетоны. Обзор этих и некоторых других реакций присоединения галогенидов фосфора (реакции с α -окисями и карбонильными соединениями) был сделан в 1947 г. в обзорной статье М. И. Кабачника. За прошедшие два десятилетия изучение реакций присоединения галогенидов фосфора к непредельным соединениям проводилось весьма интенсивно; кроме развития старых направлений был найден ряд новых, весьма интересных реакций, таких как присоединение галогенидов трехвалентного фосфора к соединениям, содержащим конъюгированную систему двойных связей, и непредельным кислотам, реакция окислительного хлорофосфинирования, реакции галогенидов пятивалентного фосфора с диеновыми углеводородами, простыми и сложными эфирами енолов, реакции присоединения диалкилхлортио- и диалкилхлорсelenофосфатов к непредельным соединениям. Большинство этих реакций были открыты и разработаны советскими химиками.

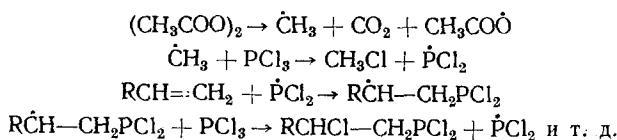
Интенсивное изучение реакций этого типа продолжается и в настоящее время, в их сферу включаются как новые типы галогенидов фосфора, так и непредельных соединений. Имеются определенные успехи и в изучении механизма некоторых реакций.

Нам представлялось интересным и своевременным обобщить весь тот большой и интересный материал, который накоплен по реакциям присоединения галогенидов трех- и пятивалентного фосфора к непредельным соединениям за последние 20 лет. При составлении обзора мы не останавливались на рассмотрении исследований, проведенных ранее и уже суммированных в свое время Кабачником, за исключением тех немногочисленных случаев, когда это вызывалось необходимостью или при освещении систематического развития хода исследований по определенным вопросам, или при рассмотрении механизма некоторых реакций.

II. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА С НПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

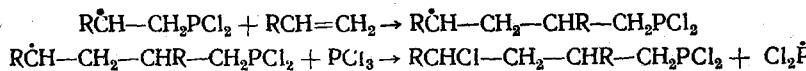
1. Присоединение треххлористого и трехбромистого фосфора к этиленовым углеводородам

Тригалогениды фосфора в обычных условиях не присоединяются к углеводородам этиленового ряда. Карапаш с сотр.^{1,2} в 1945 г. впервые описали такой процесс в случае присутствия в реакционной среде свободных радикалов. Радикалы генерировались при термическом распаде вводимой в реакцию перекиси ацетила:

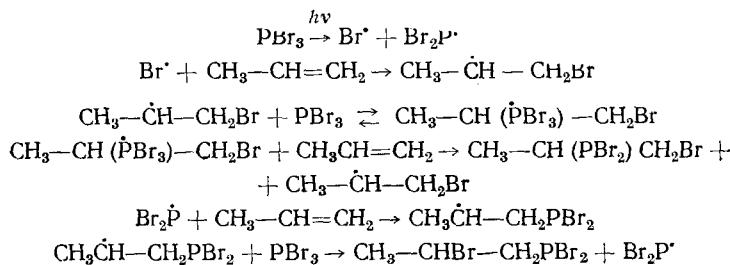


В результате протекающей цепной реакции образуются хлоралкилдихлорфосфины. Наряду с основной реакцией присоединения протекает

и реакция теломеризации, приводящая к образованию высокипящих продуктов:

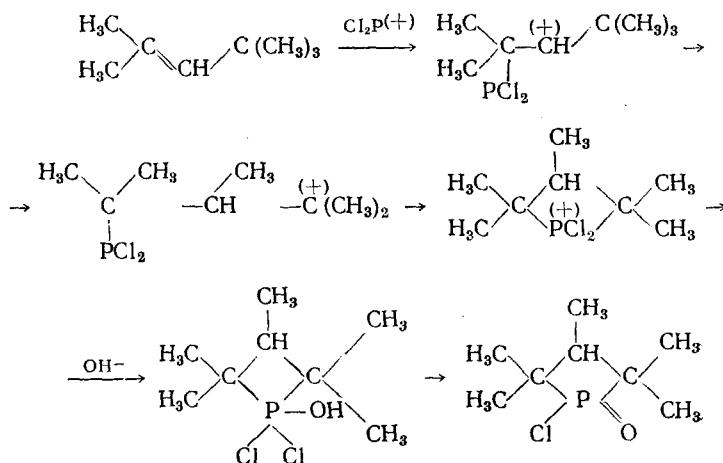


Реакции присоединения тригалогенидов фосфора по двойной углерод-углеродной связи могут быть инициированы УФ облучением³. При взаимодействии трехбромистого фосфора и этилена при обычных условиях β -брометилендихлорфосфин образуется с выходом 14%; при повышении температуры реакции до 150° выход возрастает до 40%. С несимметричными олефинами образуется смесь изомеров, что подтверждается спектрами ЯМР и газовой хроматографией. Авторы полагают, что в реакции участвуют Br^\cdot и $\text{Br}_2\text{P}^\cdot$ радикалы:



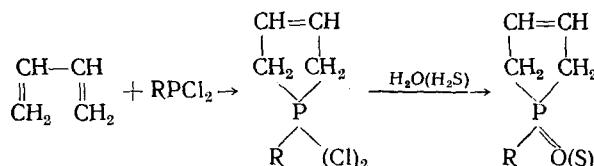
Первое направление реакции является предпочтительным. Аналогичный механизм реакции присоединения к несимметричным олефинам треххлористого фосфора при УФ облучении предлагаются Литтл, Ладд⁴ и Хартман⁵. Подтверждением такого механизма (с участием радикалов Cl^\cdot и $\text{Cl}_2\text{P}^\cdot$) являются данные Триведи⁶ о наличии для треххлористого фосфора при УФ облучении ряда специальных полос поглощения.

Треххлористый фосфор присоединяется к олефинам в присутствии треххлористого алюминия⁷⁻¹⁰. Промежуточные комплексы разлагались метанолом и водой. Образующиеся фосфорсодержащие кислоты по данным спектров ЯМР имеют циклическую структуру. Предполагается (однако экспериментально это пока не подтверждено), что реакции этого типа протекают по ионному механизму с образованием на первой стадии реакции $\text{Cl}_2\text{P}^{(+)}$ кationa, например (в случае 2,2,4- trimетилпентена-2)



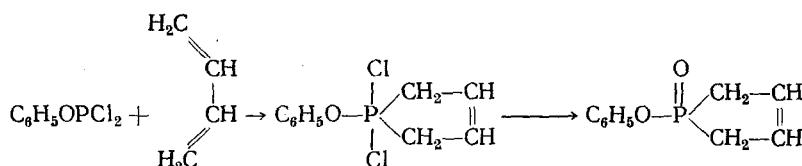
2. Присоединение галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора к углеводородам с сопряженными двойными связями

В 1953 г. Мак Кормак^{11, 12} нашел, что соединения алкил- (или арил-) дихлор- или дигромфосфина присоединяются к диеновым углеводородам с образованием фосфорсодержащих циклических соединений — производных 1-фосфа-3-цикlopентен-*P*,*P*-дигалогенидов. При разложении их водой или сероводородом были получены 1-оксо- или 1-тиофосфацикlopентены:

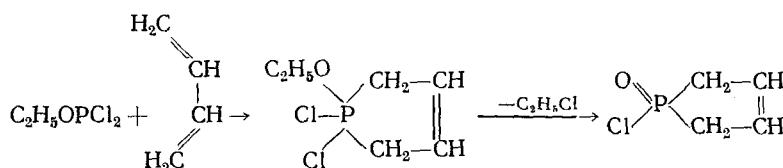


Эти интересные исследования получили в последующие годы значительное развитие.

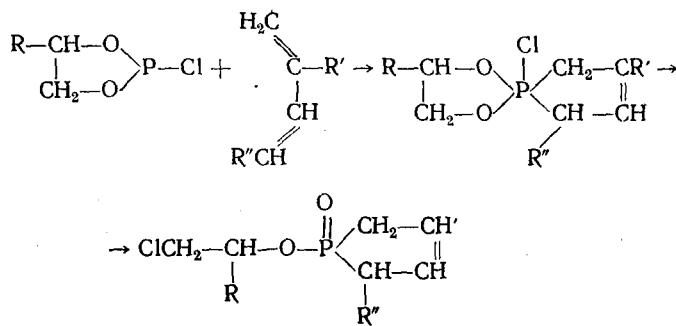
Б. А. Арбузов и Шапшинская^{13, 14, 15} исследовали присоединение арилдихлорфосфинов к различным диеновым углеводородам. Авторы дали схему реакции и получили неописанные в литературе соединения ряда 1-оксо-1-фосфацикlopентена. Ими было впервые описано взаимодействие фенил- и этилдихлорфосфитов с диеновыми углеводородами. Фенилдихлорфосфит реагирует без арбузовской перегруппировки:



а этилдихлорфосфит — с арбузовской перегруппировкой, с отщеплением галоидного алкила:



В это же время Петров и Разумова¹⁶ изучали реакцию взаимодействия хлорангидридов гликольфосфористых кислот с диеновыми углеводородами (окончательное строение аддуктов в этой работе не дается) и получили эфиры ряда оксафосфолиноксидов¹⁷:



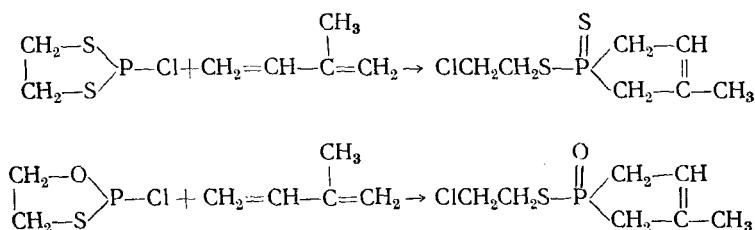
- 1) $R = R' = R'' = H$; 2) $R = R'' = H$, $R' = CH_3$; 3) $R = CH_3$, $R' = R'' = H$;
 4) $R = R' = CH_3$, $R'' = H$; 5) $R = R'' = CH_3$, $R' = H$; 6) $R = CH_3$, $R' = Cl$, $R'' = H$.

Строение полученных продуктов ими было доказано с помощью Я(П)МР, ИК спектров и химическим путем. Предложен механизм этой реакции через арбузовскую перегруппировку без отщепления галоидного алкила. При конденсации с диенами хлорангидрида пирокатехинфосфористой кислоты арбузовская перегруппировка не происходит и реакция заканчивается на стадии присоединения, очевидно, благодаря прочной связи кислорода с углеродом ароматического ядра¹⁸.

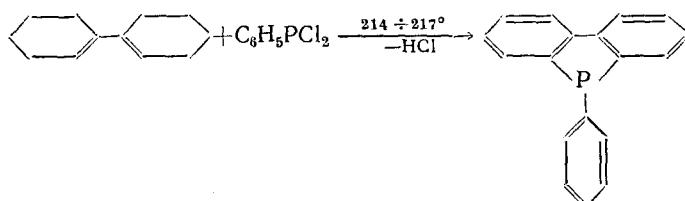
Б. А. Арбузов, Шапшинская, Ерохина^{19, 20} показали, что кольчатые хлорфосфиты присоединяются к различным диенам с сопряженной системой двойных связей по схеме 1,4-присоединения. Так как в этих реакциях кольчатые хлорфосфиты являются электронодонорными компонентами, легкость их присоединения определяется электронодонорностью диенов. Последние уменьшаются в ряду: циклопентадиен > антрацен > дициклогексенил > дизопропенил > циклогексадиен > дивинил > тетрациклон > гексахлорцикlopентадиен. С наибольшей скоростью реакции хлорфосфитов протекают с диенами, находящимися в конце этого ряда и не идут с диенами, обладающими сильными электронодонорными свойствами.

В дальнейшем Петров и Разумова²¹ показали, что кольчатые шестичленные хлорангидриды гликольфосфористых кислот взаимодействуют с дивинилом, изопреном, дизопропенилом, подобно хлорангидридам с пятичленным циклом. При этом образуются γ -хлораллокси-3-фосфолин-1-оксиды. Установлено, что разрыв эфирного кольца при арбузовской перегруппировке происходит у первичного углеродного атома.

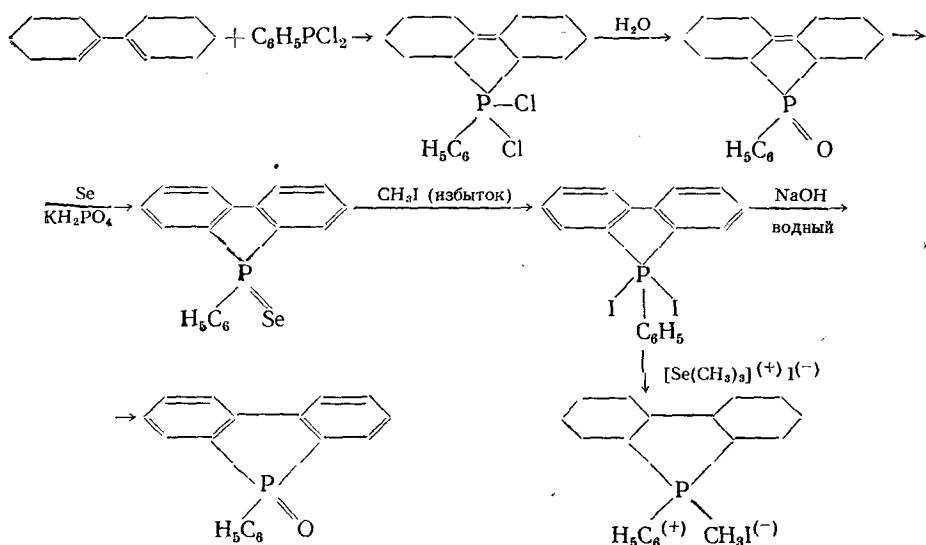
Реакции циклических хлорангидридов моно- и дитиофосфористых кислот²² с диеновыми углеводородами протекают аналогично их кислородным аналогам:



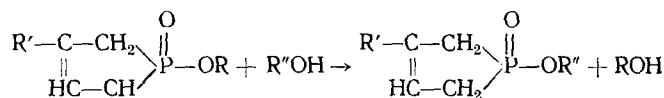
Аддукты диенов с галогенсодержащими производными трехвалентного фосфора могут претерпевать весьма разнообразные и интересные превращения, например, при нагревании аддукта реакции дициклогексенила с фенилдихлорфосфином был получен третичный фосфин с 50–60%-ным выходом^{23, 24}:



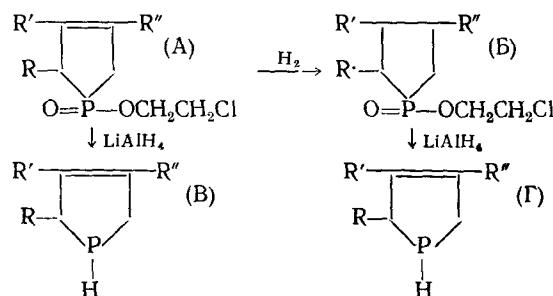
В присутствии селена и монокалиевой соли фосфорной кислоты происходит дегидрогенизация циклических фосфиноксидов, сопровождающаяся заменой кислорода, связанного с фосфором, на селен:



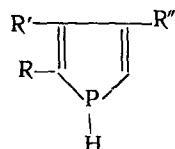
Алкоксиоксофосфацикlopентены со спиртами в присутствии калийной щелочи легко переэтерифицируются²⁵:



При катализитическом гидрировании производных фосфацикlopентена (А) были получены соединения с фосфолидиновым циклом (Б)²⁶. При восстановлении эфиров (А и Б) литийалюмогидридом образуются фосфорсодержащие гетероциклические соединения фосфолины (В) и фосфолидины (Г):

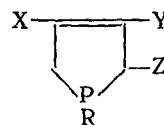


Из тех же исходных продуктов галогенированием и дегидрогалогенированием могут быть получены фосфолы²⁷:

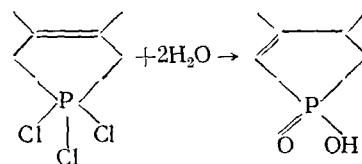


Приведенные синтезы соединений, содержащих фосфор в цикле, более просты и удобны по сравнению с уже описанными в литературе²⁸.

При восстановлении магнием в растворе тетрагидроурана (ТГФ) аддуктов метил- или фенилдихлорфосфина с различными диенами получаются фосфолены²⁹:

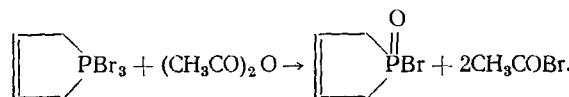


Интересны результаты изучения реакций гидролиза и алкоголиза аддуктов тригалогенидов фосфора с диенами. Хассеродт, Хунгер и Корте^{30, 31} при взаимодействии треххлористого и трехбромистого фосфора с дивинилом, изопреном, дизопренилом, дициклогексеном и 1-фенилбутадиеном-1,3 получили соответствующие производные 1,1,1-тригалогенфосфапентена. Применяя спектры ЯМР и ИК спектры, авторы показали, что гидролиз и алкоголиз 1,1,1-трихлорфосфапентенов протекает с перемещением двойной связи в цикле из 3,4- в 2,3-положение:

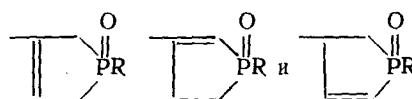


При изучении превращений 1,1,1-трихлорфосфапентенов^{30, 31} были получены разнообразные производные 1-окси-1-оксо-1-фосфа-2-пентенов.

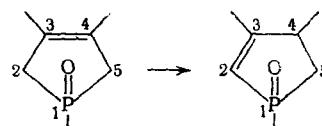
Б. А. Арбузов и Визель^{32, 33} выделили 1,1,1-тригалогенцикlopентены в чистом виде. Трехбромистый фосфор реагирует с диеновыми углеводородами энергичнее, чем треххлористый фосфор. При обработке аддуктов диенов с трехбромистым фосфором уксусным ангидридом образуются бромангидриды циклофосфиновых кислот:



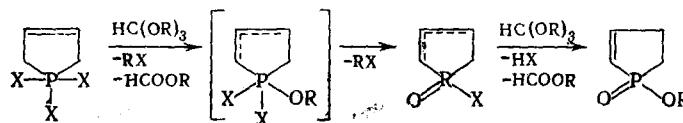
При гидролизе из них были получены кислоты, а при взаимодействии со спиртами — соответствующие эфиры. В этих реакциях не наблюдается перемещения двойной связи в цикле. В последующих работах указанных авторов^{34, 35} было показано, что лабильность двойной связи, склонность к прототропной изомеризации является специфическим свойством только 1,1,1-трихлорфосфацикlopентена. Перемещение двойной связи в нем при гидролизе, алкоголизе или обработке уксусным ангидридом происходит в очень мягких условиях. При обработке 1,1,1-трихлорфосфацикlopентена сернистым ангидридом образуется смесь изомерных 1-оксо-1-хлор-1-фосфацикlopентенов. 1,1,1-Трибромфосфацикlopентены же в аналогичных реакциях не склонны к перемещению двойной связи. Это дает возможность синтезировать производные фосфацикlopентенов с заранее известным положением двойной связи в цикле. С помощью спектра ПМР и двойного ЯМР было показано³⁵, что из трех возможных структур производных фосфацикlopентена, полученных на основе изопрена, образуются только первые две:



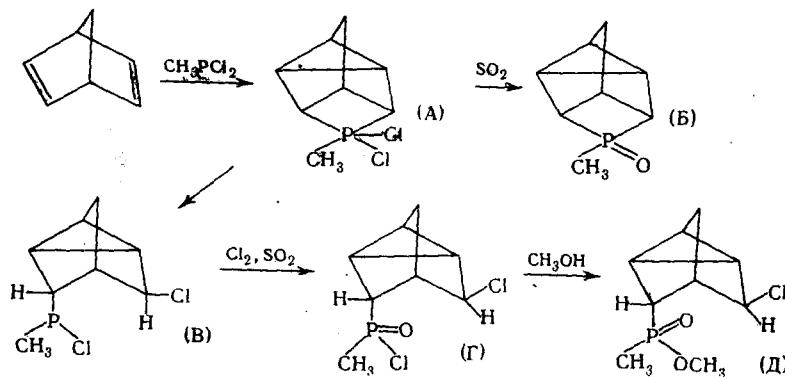
Положение двойной связи зависит не только от природы галогена и пути синтеза, но и от характера диена и степени симметричности расположения заместителей в цикле. Положение двойной связи доказывается спектрами ЯМР. Применение ЯМР спектроскопии позволило установить, что перемещение двойной связи из 3,4- в 2,3-положение сопровождается выходом одной метильной группы из плоскости цикла³³:



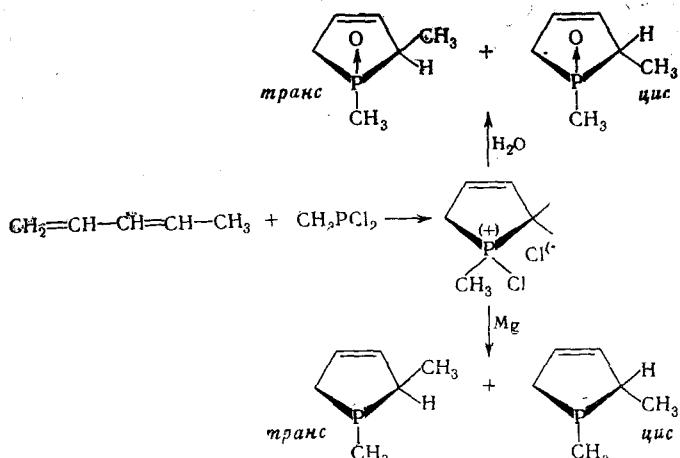
Вследствие этого атом фосфора и С₄ делаются асимметрическими. Найденные закономерности наблюдаются и в реакциях 1,1,1-тригалогенфосфациклопентена-3 с ортоэфирами^{36, 37}:



При эквимолекулярном соотношении реагентов образуются 1-оксо-1-галогенфосфациклопентены. Если X=Br, реакция идет без перемещения двойной связи с образованием в качестве конечного продукта 1-оксо-1-алкоксифосфациклопентена-3. В случае хлорпроизводных эти реакции сопровождаются перемещением двойной связи в цикле. Грин³⁸ изучил присоединение метилдихлорфосфина к бицикло-[2,2,1]-гептадиену, соединению с разобщенной системой двойных связей. Полученный кристаллический аддукт (А) в результате гидролиза или действия сернистого ангидрида дает фосфоноксид (Б). Строение аддукта (А) как замещенного нортрициклона было установлено химическими превращениями и физическими методами. Пиролиз аддукта дал жидкий изомер (В); при окислении его хлором и сернистым ангидридом образуется хлорангидрид (Г), последний был переведен в эфир (Д):

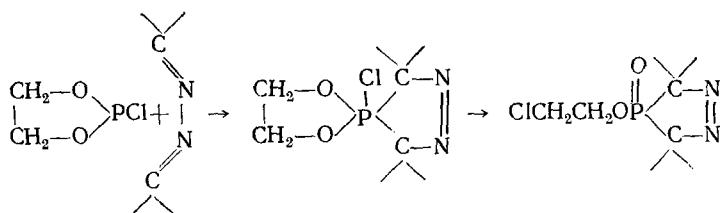


Стереохимия фосфацикlopентенов изучена пока еще недостаточно. При взаимодействии смеси *цис*- и *транс*-форм пиперилена с метилдихлорфосфином с последующим гидролизом продуктов присоединения, Кэни с сотр.⁴⁹ получили смесь геометрических изомеров 1,2-диметил-1-оксифосфацикlopентена-3:



Один изомер был выделен в чистом виде с помощью газовой хроматографии. В предлагаемой схеме реакции обращает на себя внимание отсутствие перемещения двойной связи в цикле в процессе гидролиза. По-видимому, эти реакции требуют дополнительного изучения. Воостановление продуктов присоединения магнием привело к двум стереоизомерным фосфинам. При окислении последних перекисью водорода геометрия молекул не нарушается.

В реакцию с галогенидами трехвалентного фосфора могут вступать не только диеновые углеводороды, но и соединения, имеющие углерод — азот сопряженные двойные связи^{40, 41}. Например, реакция хлорангидридов циклических фосфористых кислот с ацетальдазином протекает по схеме:



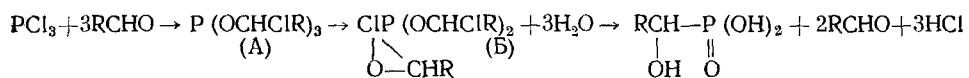
Строение полученных продуктов подтверждается ИК спектрами и спектрами ЯМР.

Реакции галогенидов трехвалентного фосфора с диеновыми системами открывают большие возможности для получения разнообразных производных фосфацикlopентена и других фосфорорганических соединений. Соединения этого типа кроме теоретического имеют и практическое значение. Некоторые из производных фосфацикlopентена рекомендуются в качестве катализаторов при получении карбодиимидов и карбополиимидов^{42, 43}.

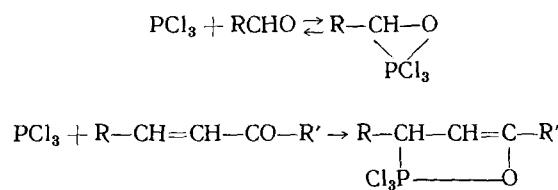
3. Присоединение галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора к α , β -непредельным альдегидам и кетонам

Изучению этого процесса предшествовали исследования аналогичных реакций с предельными альдегидами и кетонами. Полученные результаты были в дальнейшем использованы для объяснения механизма реакций как с предельными, так и с α,β -непредельными карбонильными соединениями; поэтому представляется целесообразным кратко остановиться на них в настоящем обзоре.

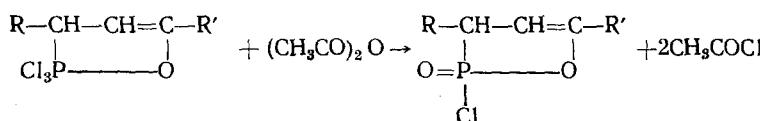
Первые сведения о реакциях альдегидов и кетонов с треххлористым фосфором содержатся в работах Фоссека⁴⁴⁻⁴⁶ и Михаэлиса⁴⁷⁻⁵¹. В результате гидролиза продукта присоединения Фоссек получил ряд α -окси-фосфиновых кислот. Пэдж⁵² при изучении этих реакций пытался выделить продукты присоединения в чистом виде перегонкой в вакууме, но из-за термической неустойчивости продуктов ему это сделать не удалось. При гидролизе продуктов реакции им были выделены также α -оксифосфиновые кислоты. Пэдж полагал, что образующийся вначале продукт присоединения треххлористого фосфора к альдегидам представляет собой эфир фосфористой кислоты (A), перегруппировывающийся далее в (B):



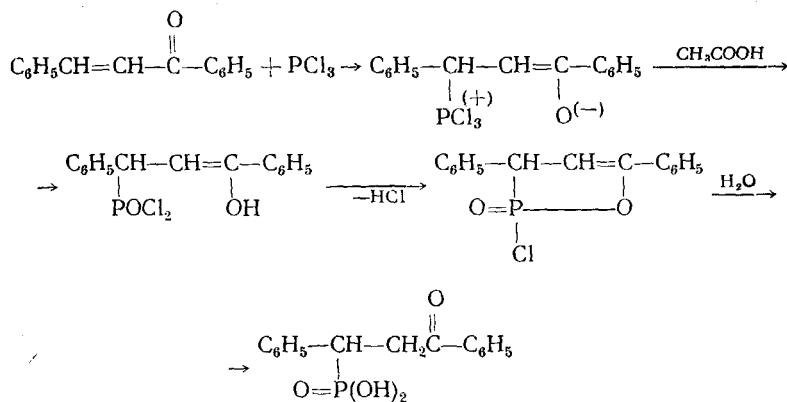
Обстоятельные исследования реакции присоединения треххлористого фосфора и некоторых других галогенидов трехвалентного фосфора к предельным и непредельным карбонильным соединениям были проведены, начиная с 1917 г. Конантом с сотр. ⁵³⁻⁶⁴. Конант, в соответствии с представлениями Михаэлиса, выдвинул гипотезу об 1,2-присоединении в случае предельных и 1,4-присоединений — для а, β -непредельных альдегидов и кетонов, с образованием продуктов присоединения, содержащих трех- и пятичленные циклы соответственно:



В чистом виде продукты присоединения не были выделены; при их гидролизе были получены α -оксифосфиновые или γ -кетофосфиновые кислоты. В результате взаимодействия с уксусным ангидридом образуются хлорангидриды циклических кислот с пятивалентным фосфором:

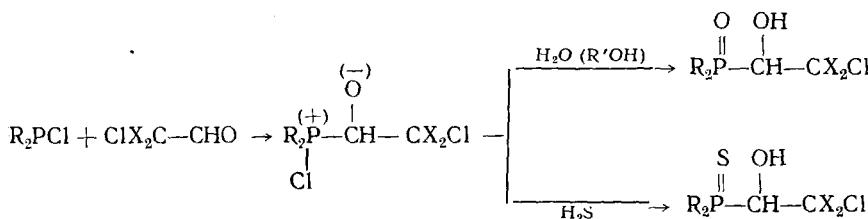


Впоследствии, проведя реакции в ледяной уксусной кислоте, Конант и Уоллингфорд⁶³ пришли к выводу, что на первой стадии происходит образование бетаиноподобного продукта присоединения, который при действии уксусной кислоты и последующем гидролизе переходит в окси- или кетоfosфиновую кислоту. Например, для бензальцетофенона эти превращения изображаются следующей схемой:



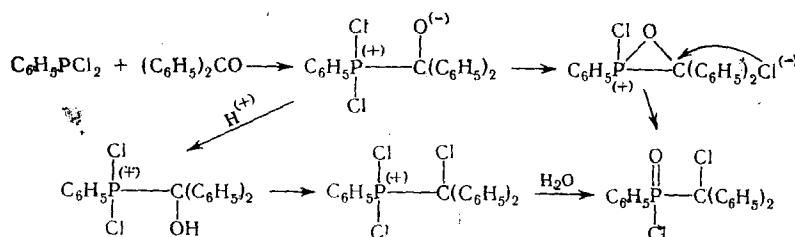
Как видно, и в этой схеме принимается образование циклического продукта, но уже в качестве вторичного продукта реакции. Представления Конанта об образовании в рассматриваемых реакциях бетаиноподобных, биполярных и циклических промежуточных продуктов широко использовались в более поздних работах.

Цивунин и Камай⁶⁵, изучившие реакции диалкил- и диарилхлорфосфинов с α -галоидальдегидами, полагают, что в этих реакциях первоначально имеет место нуклеофильная атака атомом фосфора углерода карбонильной группы с образованием аддукта, в котором фосфор имеет sp^3 -гибридизацию. Последующее разложение комплексов водой или спиртами приводит к образованию окисей диалкил- или диарил- α -оксиэтилфосфинов. При разложении комплексов сероводородом получаются соответствующие тиокиси:

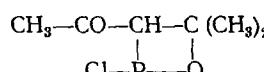


где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ или C_6H_5 ; $\text{X} = \text{H}$ или Cl .

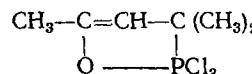
Фриман и Галлагер⁶⁶ изучили реакцию фенилдихлорфосфина с бензальфоном в присутствии частично гидратированного треххлористого алюминия. В результате этой реакции был получен с 65%-ным выходом хлорангидрид фенилдифенилметилфосфиновой кислоты. При проведении реакции в присутствии безводного треххлористого алюминия выход хлорангидрида уменьшается. Авторы предлагают следующую схему реакции:



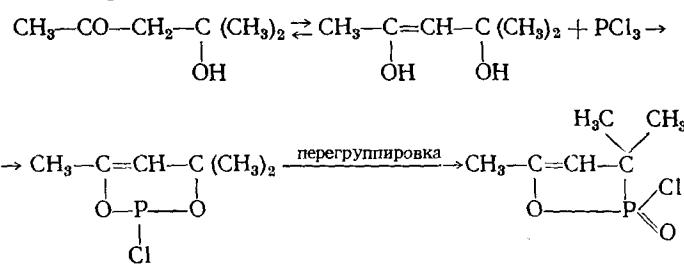
Михаэлис в 1884 г. предположил, что в реакции треххлористого фосфора с ацетоном, в присутствии треххлористого алюминия образуется циклический промежуточный продукт — «диацетонфосфорхлорид»:



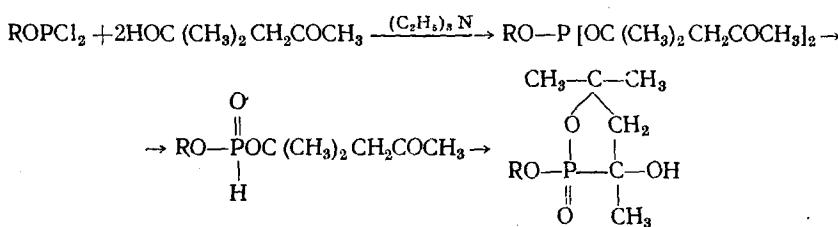
Дрейк и Марвел⁶⁷, изучая реакцию треххлористого фосфора с окисью мезитила в присутствии уксусного ангидрида, показали, что в результате гидролиза продукта реакции образуется 1,1-диметил-3-бутанонфосфиновая кислота. На этом основании для «хлорида Михаэлиса» (по аналогии со взглядами Конанта) была предложена формула с пятичленным циклом и пятивалентным фосфором:



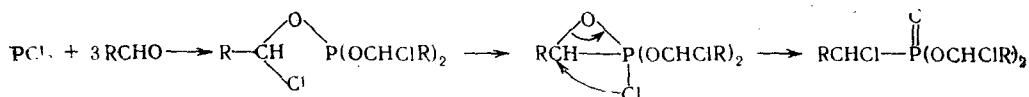
По мнению Аншютца⁶⁸, Михаэлиса⁴⁸, сначала образовался диацетоновый спирт, который далее, взаимодействуя с треххлористым фосфором, и давал «хлорид Михаэлиса»:



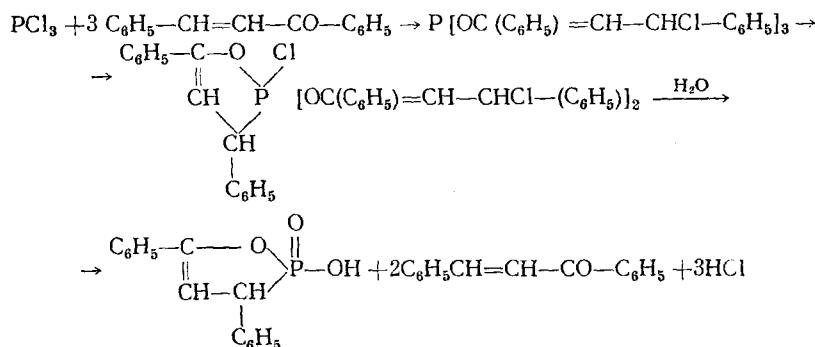
Для подтверждения этой схемы Аншютц провел реакцию треххлористого фосфора с диацетоновым спиртом. При этом, по его данным, образуется тот же «хлорид Михаэлиса». Однако это предположение, по-видимому, не соответствует действительности, так как Ризположенским показано⁶⁹, что в результате реакции диацетонового спирта сmonoхлорангидридами кислот фосфора в присутствии основания образуются эфиры фосфористой кислоты. Эта реакция протекает по схеме:



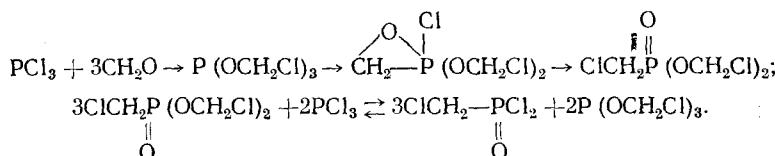
Кабачник^{70, 71} считает схему реакции галогенидов фосфора с карбонильными соединениями, предложенную Конантом, маловероятной из-за трудности протекания первой фазы этой реакции — алкилирования. Более вероятной, по его мнению, является схема, очень близкая к схеме Пэджа, заключающаяся в образовании на первой стадии реакции полного α -галоидированного эфира фосфористой кислоты, претерпевающего далее арбузовскую перегруппировку в эфир α -хлоралкилфосфиновой кислоты:



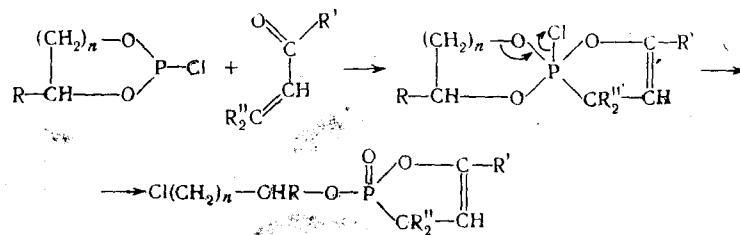
Гидролиз эфира α -хлоралкилфосфиновой кислоты или циклического промежуточного продукта приводит к образованию α -оксиалкилфосфиновой кислоты. В случае непредельных кетонов реакция протекает по схеме:



Справедливость этих схем была подтверждена на ряде примеров. Так, при реакции треххлористого фосфора с параформом в запаянных трубках при 250° был получен дихлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты⁷²:

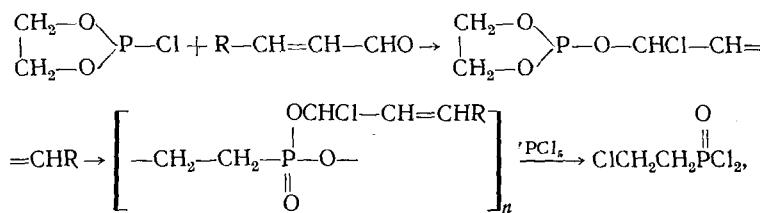


а с бензальдегидом — дихлорангидрид α -хлорбензилфосфиновой кислоты⁷³. Кабачник и Шепелева⁷⁴ показали, что эти реакции являются общими для широкого круга альдегидов. Петров с сотр.^{39, 40, 75} показал, что реакции различных хлорангидридов гликольфосфористых кислот с метилвинилкетоном или окисью мезитила протекают через 1,4-присоединение с последующей арбузовской перегруппировкой промежуточного циклического продукта⁷⁶:

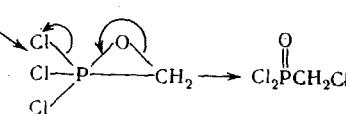
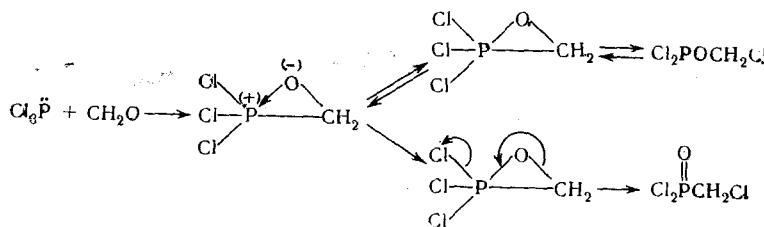


где $n=1$ или 2 ; $R=H$ или CH_3 ; $R'=CH_3$; $R''=H$ или CH_3 .

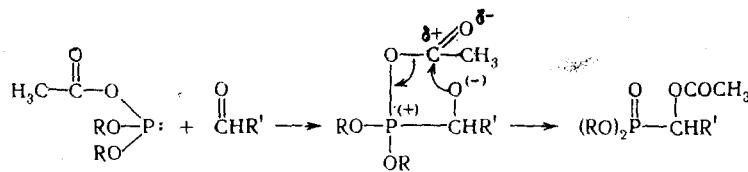
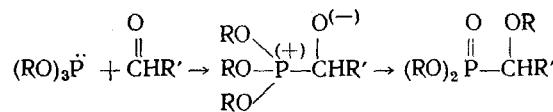
Строение конечных продуктов реакции — изоксафосфолинов — доказано применением методов ИК и Я(П)МР спектрометрии. Реакция хлорангидрида гликольфосфористой кислоты с акролеином и кротоновым альдегидом приводит к получению олигомерных продуктов⁴⁰. В результате обработки этих олигомеров пятихлористым фосфором образуется хлорангидрид β -хлорэтилфосфиновой кислоты:



где $R=H$ или CH_3 . По-видимому, первой фазой реакции этого типа является атака нуклеофильного атома фосфора на электрофильный углеродный атом карбонильной группы предельного альдегида или β -углеродного атома непредельного кетона. Образующийся биполярный ион претерпевать циклизацию с одновременным перемещением связей $\text{P}-\text{C}$ или $\text{O}-\text{C}$, приводящем к раскрытию цикла. Перегруппировка промежуточных продуктов, в зависимости от условий, может приводить к образованию соединений с эфирной или фосфор-углеродной связью:



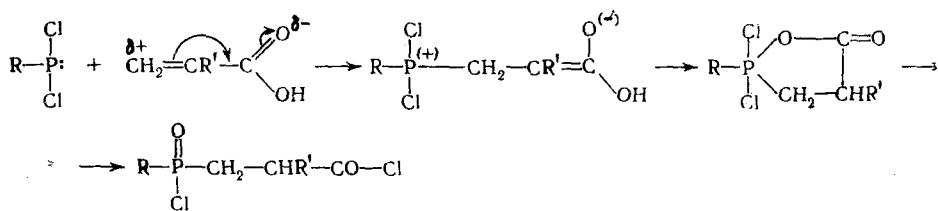
Справедливость первой фазы реакции — нуклеофильной атаки трехкоординированного атома фосфора — находит свое подтверждение в аналогиях с многочисленными реакциями карбонильных соединений и фосфитов, изученных в последние годы⁷⁶:



Во второй реакции R' может быть алкильным или хлоралкильным радикалом⁷⁷.

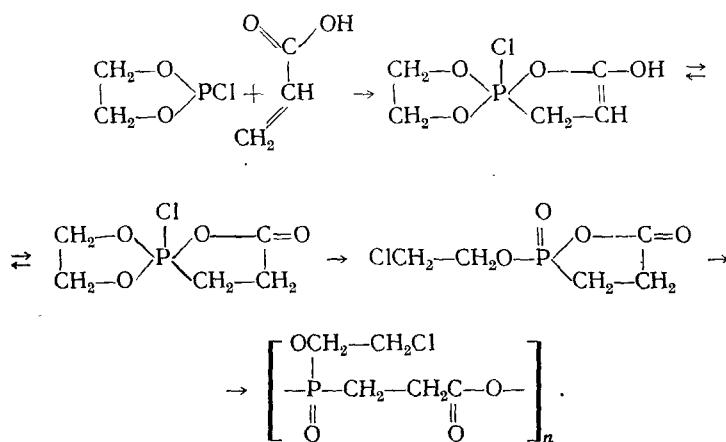
4. Присоединение галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора к α , β -непредельным карбоновым кислотам

В 1964 г. одним из авторов настоящего обзора⁷⁸ было найдено, что при взаимодействии алкил- или арилдихлорфосфинов с α , β -непредельными кислотами с хорошими выходами образуются хлорангидриды алкил- или арил (β -хлорформил) алкилфосфиновых кислот:



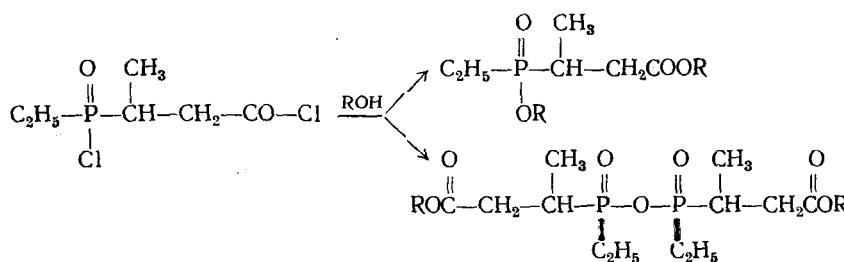
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_7$; $R' = \text{H}, \text{CH}_3$.

Согласно предложенной схеме реакции неподеленная пара электронов трехкоординированного атома фосфора атакует наиболее электрофильный β -углеродный атом α , β -непредельной кислоты. Образующийся биполярный ион превращается в аддукт с пятикоординированным атомом фосфора, который, претерпевая арбузовскую перегруппировку, образует хлорангидрид алкил- или арил (β -хлорформил)-алкилфосфиновой кислоты^{79, 80}. В том же году на возможность взаимодействия хлорангидридов гликольфосфористых кислот с акриловой и метакриловой кислотами указали Петров с сотр.³⁹. В реакции этиленхлорфосфита с акриловой кислотой⁴⁰ ими был получен олигомер:

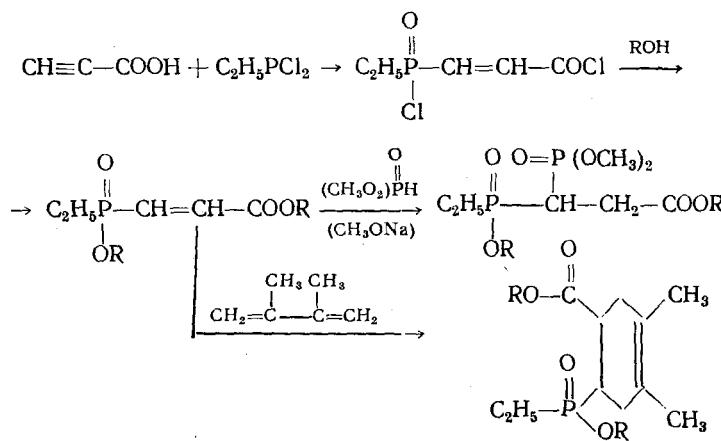


Строение олигомера подтверждалось ИК спектром; при обработке его пятихлористым фосфором был получен хлорангидрид дихлорфосфон-пропионовой кислоты.

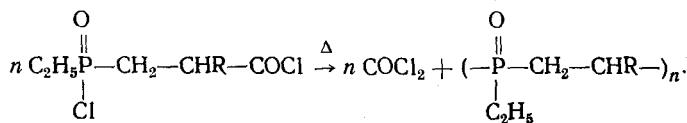
Продолжая исследования этой интересной реакции, авторы обзора показали, что реакция этилдихлорфосфина с кротоновой кислотой приводит к образованию хлорангидрида этил (β -хлор-формил)- α -метилэтилфосфиновой кислоты с 78%-ным выходом⁸¹. При взаимодействии этого хлорангидрида со спиртами наряду с эфирами образуются ангидриды этил- β -карбалкоксизопропилфосфиновой кислоты:



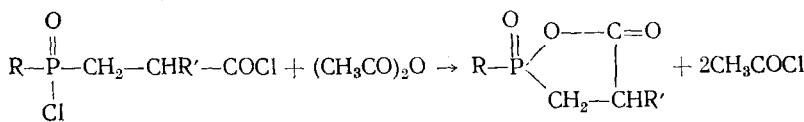
Реакцией этилдихлорфосфина с монометиловым эфиром малеиновой кислоты был получен хлорангидрид этил(β-хлорформил)-α-карбометоксиэтилфосфиновой кислоты⁸². Малеиновая же кислота в обычных условиях образует только малеиновый ангидрид; при нагревании реакционной смеси в запаянных трубках происходит присоединение хлористого водорода по двойной связи малеинового ангидрида. Реакция этилдихлорфосфина с пирослизевой и коричной кислотами приводит к образованию значительных количеств хлорангидридов этих кислот. Очевидно, в этих реакциях β-углеродный атом акрильной системы блокируется заместителями, уменьшающими на нем положительный заряд. Это приводит к тому, что реакция протекает, в основном, по карбонильной группе. Пропиоловая кислота⁸³ взаимодействует с этилдихлорфосфином по схеме, аналогичной для акриловой кислоты. Наличие двойной связи в полученному хлорангидриде этил(β-хлорформил)винилфосфиновой кислоты было подтверждено ИК спектрами, переводом его в эфиры с последующим присоединением по двойной связи эфиров диметилфосфористой кислоты и реакцией диенового синтеза с дизопропенилом:



Выходы хлорангидридов во всех случаях достаточно высокие при условии пленочной перегонки продуктов реакции в глубоком вакууме (при обычной перегонке в вакууме хлорангидриды в значительной степени или полностью разлагаются с выделением фосгена и образованием полимера):

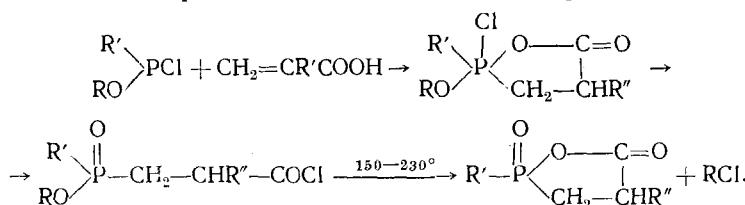


При действии на хлорангидриды алкил- или арил(β-хлорформил)-алкилфосфиновых кислот уксусной кислотой или уксусным ангидридом образуются циклические ангидриды:

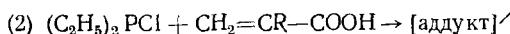
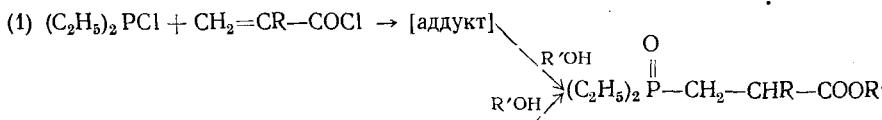


Связь Р—О—С в этих ангидридах легко разрывается при действии на них спиртов или аминов.

Алкилхлорфосфиты⁸⁴ при реакции с акриловой кислотой дают хлорангидриды диалкилфосфонпропионовой кислоты. Алкил- или арил-алкоксихлорфосфины образуют с α,β-непредельными кислотами β-фосфонкарбоновые кислоты, которые при нагревании до 150—230° с потерей хлористого алкила переходят в циклические ангидриды:



Цивунин, Камай, Нуртдинов⁸⁵ показали, что диэтилхлорфосфин с хлорангидридами акриловой или метакриловой кислот образует кристаллические комплексы, которые после обработки избытком спирта переходят в эфиры диалкилфосфонкарбоновых кислот. Такие же эфиры были получены при обработке комплексов диэтилхлорфосфина с акриловой или метакриловой кислотами спиртом:



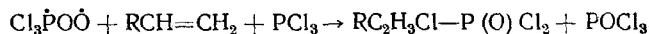
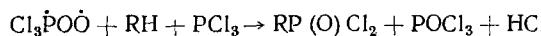
Строение аддукта в обеих реакциях не выяснялось, но, видимо, он является (во втором случае) окисью диэтил(β-хлорформил)алкилфосфина.

5. Окислительное хлорфосфинирование непредельных соединений

Одним из новых весьма интересных и перспективных методов получения дихлорангидридов алкил- и хлоралкилфосфиновых кислот является метод окислительного хлорфосфинирования предельных и непредельных углеводородов и их различных производных. Эта реакция почти одновременно была описана Клейтоном и Дженсоном⁸⁶ в 1948 г., а также Соборовским, Зиновьевым и Энглиным⁸⁷ в 1949 г. (хотя Граф в статье⁸⁸ об окислительном хлорфосфинировании углеводородов, вышед-

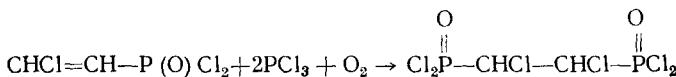
шей в 1952 г., оспаривает приоритет открытия, ссылаясь на патент, взятый им в 1942 г.). Реакция окислительного хлорфосфинирования непредельных углеводородов впервые была изучена Соборовским с сотр.⁸⁷.

Первичным актом реакции окислительного хлорфосфинирования алканов и алkenов является присоединение кислорода к треххлористому фосфору с образованием аддукта⁸⁸, который можно рассматривать как бирадикал $\text{Cl}_3\dot{\text{P}}\text{O}\ddot{\text{O}}$ ^{89, 90} или биполярный ион $\text{Cl}_3\overset{(+)}{\text{P}}\overset{(-)}{\text{O}}\text{O}^-$. В отсутствие углеводорода аддукт реагирует со следующей молекулой треххлористого фосфора, образуя хлорокись фосфора $\text{Cl}_3\dot{\text{P}}\text{O}\ddot{\text{O}} + \text{PCl}_3 \rightarrow 2\text{POCl}_3$. В присутствии же углеводорода образуется (в качестве конечного продукта) дихлорангидрид алкил- или хлоралкилфосфиновой кислоты:

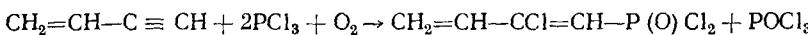


Изучено окислительное хлорфосфинирование этилена, пропилена, бутилена, изобутилена⁸⁷. При использовании этилена (при молярном соотношении $\text{PCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3 \div 15$, температуре от -140 до -110° и атмосферном давлении⁹¹⁻⁹⁴) дихлорангидрид β -хлорэтилфосфиновой кислоты образуется с выходом до 80%. Растворителями в этой реакции могут быть хлористый метил и этил, хлористый метилен, четыреххлористый углерод, хлороформ и др. Пропилен и бутилен в этих реакциях дают смесь изомерных дихлорангидридов хлорзамещенных алкилфосфиновых кислот⁹⁵, отличающихся положением атома хлора и POCl_2 -группировкой. Образование изомеров в этих реакциях может быть обусловлено двумя причинами. Возможен различный порядок присоединения атома хлора и POCl_2 -группировки к двойной связи олефина или первоначально происходит замещение одного из атомов водорода метиленовой группы POCl_2 -группой с последующим присоединением образующегося хлористого водорода по связи $\text{C}=\text{C}$. Исключением является бутен-2, не содержащий метиленовой группы. Окислительное хлорфосфинирование его протекает только по первому направлению с образованием дихлорангидрида 2-хлор-1-метилпропилфосфиновой кислоты. Вопреки исследованиям Испелла и Ведворса⁹⁶, Зиновьеву и Соборовскому⁹⁵ удалось выделить при окислительном хлорфосфинировании циклогексена смесь изомерных дихлорангидридов хлорциклогексилфосфиновых кислот. Кроме этой смеси, в результате отщепления от дихлорангидридов хлористого водорода при перегонке образуется дихлорангидрид циклогексинилфосфиновой кислоты. Реакцию окислительного хлорфосфинирования циклогексана и циклогексена изучали также американские авторы⁹⁷. Реакционная способность циклогексена оказалась в 2,3 раза выше по сравнению с реакционной способностью циклогексана. Окислительное хлорфосфинирование хлористого винила, хлористого аллила^{98, 99}, 1,2-дихлорэтилена, бромистого винила, фтористого винила, 1,2-дифторэтилена и винилсульфофторида^{100, 101} протекает в большинстве случаев с образованием дихлорангидридов дигалоидзамещенных алкилфосфиновых кислот. Разделение их представляет значительные трудности, но в некоторых случаях оказалось возможным. Трихлорэтилен и тетрахлорэтилен не вступают в реакцию окислительного хлорфосфинирования. При проведении реакции с цианистым винилом^{102, 103} образуется смесь изомерных дихлорангидридов хлорцианэтилфосфиновых кислот. Ввиду невозможности их разделения ректификацией, они были переведены в диметиловые эфиры. Один из эфиров оказался жидким, другой — кристаллическим. При пропускании кислорода в смесь треххлористого фосфора и метилакрилата¹⁰² об-

разуется с хорошим выходом дихлорангидрид β -хлор- α -карбметоксиэтилфосфиновой кислоты. При дегидрохлорировании его эфиров с помощью триэтиламина были получены эфиры α -карбалкоксивинилфосфиновой кислоты¹⁰⁴. Окислительным хлорфосфинированием триэтилвинилсилана был получен дихлорангидрид (триэтилсилил)хлорэтилфосфиновой кислоты¹⁰⁵ с низким выходом. Ацетиленовые углеводороды реагируют с треххлористым фосфором и кислородом без выделения свободного хлористого водорода¹⁰⁶. При этом образуются дихлорангидриды хлоралкенфосфиновых кислот. Первый член ряда — ацетилен, наряду с дихлорангидридом β -хлорвинилфосфиновой кислоты, образует дихлорангидрид дихлорэтандинфосфиновой кислоты:



Выходы дихлорангидридов, небольшие для ацетиlena, увеличиваются для его гомологов — гексина-1, фенилацетиlena, — достигая 24 %. В случае винилацетиlena реакция протекает только по тройной связи:



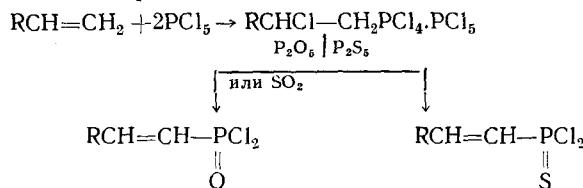
Дальнейшие исследования показали, что в реакции окислительного хлорфосфинирования олефинов могут вступать метил- и этилдихлорфосфины^{107, 108}, фенилдихлорфосфин¹⁰⁹, метилдихлорфосфит¹¹⁰ и диметиламидодихлорфосфин¹¹⁰. Продуктами реакции в этом случае являются смешанныеmonoхлорангидриды различных кислот пятивалентного фосфора.

III. РЕАКЦИИ ГАЛОИДАНГИДРИДОВ КИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

1. Реакции хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора с этиленовыми углеводородами

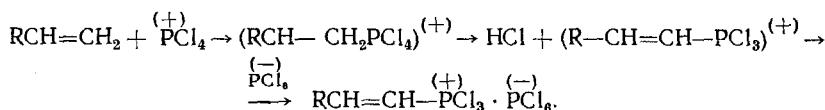
Впервые реакция пятихлористого фосфора с непредельными соединениями была описана Маршем и Гарднером^{111, 112} в 1891—1894 гг. Ими было показано, что камfen образует с пятихлористым фосфором комплексное соединение; гидролиз его приводит к камфенилфосфиновой кислоте. В последующих работах Харниста¹¹³, Бергмана и Бонди^{114—117} и других исследователей^{118—121} эта реакция была распространена на большой круг этиленовых и ацетиленовых углеводородов; было выяснено влияние их строения на реакционную способность. Обзор этих исследований был сделан Кабачником⁷⁰ в 1947 г. В последующие годы был накоплен новый фактический материал и расширены границы применения этой реакции, проведены исследования ее механизма. Вудсток^{122, 123} и Косолапов¹²⁴ исследовали порядок присоединения пятихлористого фосфора к несимметричным этиленовым углеводородам с конечной двойной связью. Вудсток, обрабатывая образующиеся комплексы пятиокисью фосфора или пятисернистым фосфором, получил дихлорангидриды хлоралкилфосфиновых или хлоралкилтиофосфиновых кислот, полагая, что они имеют строение $\text{R}-\text{CH}(\text{POCl}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{R}-\text{CH}(\text{PSCl}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$, и в соответствии с этим принимал, что присоединение пятихлористого фосфора к несимметричным этиленам протекает против правила Морковникова.

Косолапов^{121, 124} показал ошибочность выводов Вудстока. Из комплекса пятихлористого фосфора с бутеном-1 Косолапов получил дихлорангидрид, этерификацией его — эфир, при дегидрихлорировании последнего — эфир непредельной фосфиновой кислоты. При озонировании этого эфира образовывался пропионовый альдегид. Этим было показано, что присоединение пятихлористого фосфора к несимметричным олефинам протекает в соответствии с правилом Морковникова:

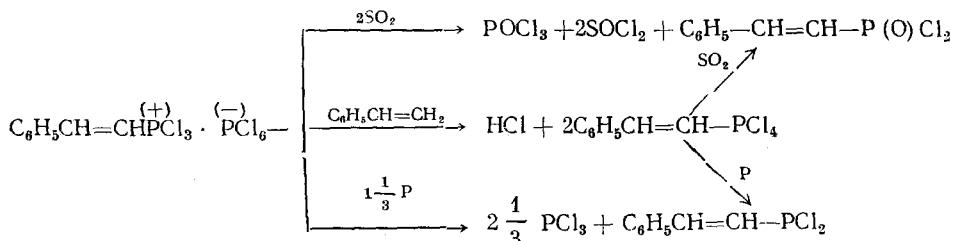


Дибром-, трибромизосафрол¹²⁵, а также хлористые винил и аллил¹²⁶ (при 20° в бензоле) при реакциях с пятихлористым фосфором дают лишь продукты хлорирования, причем хлор присоединяется по двойной связи. При 100—110° под давлением хлористые винил и аллил, наряду с продуктами хлорирования по двойной связи, дают галоидуглеводороды с удвоенным по сравнению с исходным олефином числом атомов углерода.

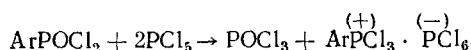
Интересные исследования проведены Кирсановым с сотр.^{127, 128} по изучению строения образующихся комплексов. До их исследования принималось (без экспериментальных обоснований), что комплексы, образующиеся из пятихлористого фосфора и олефинов, представляют собой β -хлоралкилтетрахлорфосфоры $\text{RCHCl}-\text{CH}_2\text{PCl}_4$ или их двойные соли с пятихлористым фосфором¹²⁹⁻¹³³. В чистом виде эти комплексы выделены не были. Федорова и Кирсанов^{127, 128} впервые предположили, что реакция пятихлористого фосфора, состоящего в кристаллическом состоянии из тетраэдрического катиона $\text{P}^{(+)}\text{Cl}_4$ и октаэдрического аниона $\text{P}^{(-)}\text{Cl}_6$, с непредельными соединениями протекает по ионному механизму:



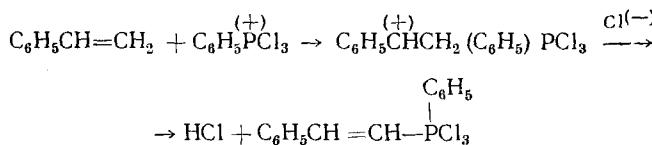
На примере стирола было показано, что образующийся комплекс представляет собой $C_6H_5CH=CH-P^{(+)}Cl_3P^{(-)}Cl_6$. При 70° выход его составил $\sim 70\%$. Строение этого комплекса подтверждается реакциями с сернистым ангидридом, стиролом и красным фосфором:



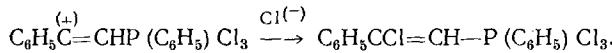
Аналогичные комплексы, с выходом до 70%, были получены при действии пятихлористого фосфора на дихлорангидриды арилфосфиновых кислот:



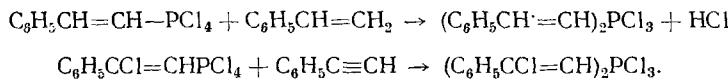
При восстановлении красным фосфором они переходят в арилдихлорфосфины. Как было показано на примере реакции фенилтетрахлорфосфора со стиролом¹³⁴, хлористый водород, образующийся в процессе реакции, растворяется в стирилфенилтрихлорфосфоре и может быть удален при переосаждении последнего из хлорокиси фосфора петролейным эфиром или отгонкой в вакууме:



Фенилацетилен реагирует с фенилтетрахлорфосфором по аналогичной схеме, но в первоначально образовавшемся катионе $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{(+)}=\text{CH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ α -углеродный атом более прочно связан с водородом и, вследствие этого, происходит присоединение иона хлора к наиболее электроположительному β -углеродному атому

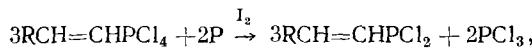


При взаимодействии стирилтетрахлорфосфора со стиролом и β -хлорстирилтетрахлорфосфором с фенилацетиленом¹³⁵ были получены соответственно *бис*-стирилтрихлорфосфор и *бис*- β -хлорстирилтрихлорфосфор:

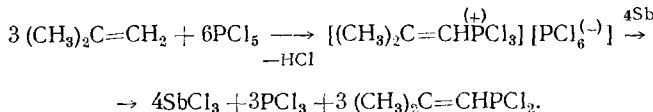


Строение комплексов пятихлористого фосфора с этиленовыми углеводородами согласуется с исследованиями по их восстановлению.

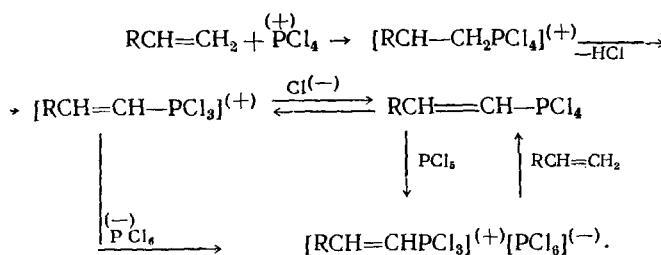
Алкенилдихлорфосфины получили Уолш, Бек и Вудсток¹³⁶ при восстановлении фосфором в присутствии иода комплексных соединений олефинов с пятихлористым фосфором:



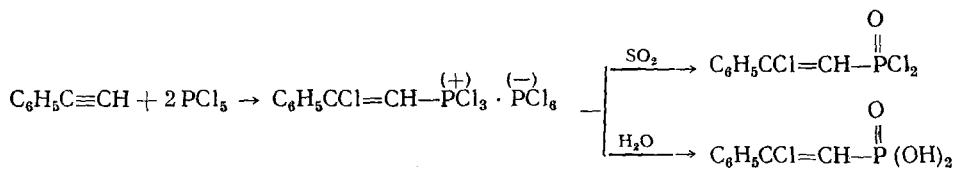
а также Камай, Цивунин и Нуртдинов¹³⁷, использовавшие сурьму:



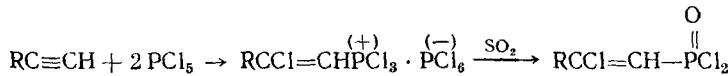
Гречкин и Калабина рассматривают взаимодействие пятихлористого фосфора с олефинами как реакцию электрофильного водородного замещения, принимая для нее схему¹³⁸, очень близкую той, которую предложили Федорова и Кирсанов. Авторы¹³⁸ полагают, что сначала образуется π -комплекс олефина с катионом $\text{P}^{(+)}\text{Cl}_4$, который стабилизируется в устойчивый комплекс с отщеплением хлористого водорода $[\text{RCH}=\text{CH}-\text{PCl}_3]^+$. Последний, реагируя с ионом хлора, переходит в алкенилтетрахлорфосфор или, реагируя с ионом $\text{P}^{(-)}\text{Cl}_6$, образует солеподобный продукт. Он может также образовываться при реакции алкентетрахлорфосфора с пятихлористым фосфором:



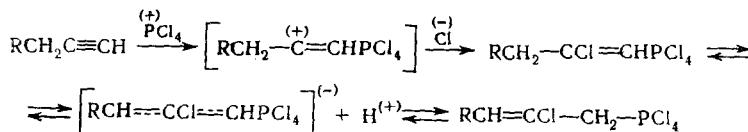
Менее изучена реакция пятихлористого фосфора с ацетиленовыми углеводородами. Фенилацетилен^{117, 129} при реакции с пятихлористым фосфором образует комплекс, который после обработки сернистым ангидридом дает дихлорангидрид β -хлор- β -фенилвинилфосфиновой кислоты, а при гидролизе — β -хлор- β -фенилвинилфосфиновую кислоту:



p-Нитрофенилацетилен, дифенилацетилен, фенилэтилацетилен не реагируют с пятихлористым фосфором¹¹⁷. Однако Бергману и Бонди¹¹⁷ удалось получить 2-хлор-3-фенилпропенилфосфиновую кислоту исходя из 1-фенилпропина и пятихлористого фосфора. Они объяснили это тем, что первоначально 1-фенилпропин изомеризуется в 3-фенилпропин. По аналогии с фенилацетиленом считалось, что ионные комплексы и продукты, полученные из алкинов^{105, 117}, 5-этокси- и 5-феноксипентинов-1¹³⁹ и пятихлористого фосфора, являются винилфосфиновыми производными:

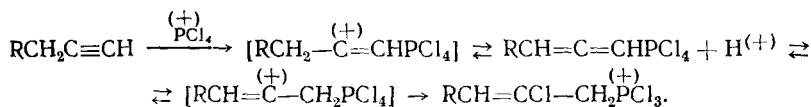


Положение двойной связи не определялось. Мейстерс и Свэн¹⁴⁰ в ЯМР спектре комплекса октина-1 с пятихлористым фосфором обнаружили сильный 2-протонный дублет (δ 3,8 м. д., I 17 герц), указывающий на присутствие CH_2 -группы, связанной с атомом фосфора. Они пришли к выводу, что ионные комплексы и вещества, полученные из них, являются аллилфосфиновыми производными, а не винилфосфиновыми, как это считалось ранее. Следы винилфосфиновых производных не обнаружены ни в одном из полученных продуктов даже до их очистки. С гексадиином-1,5 реакция протекает только с одной ацетиленовой группой. Авторы допускают, что перегруппировка происходит после электрофильного присоединения $\text{PCl}_4^{(+)}$ и далее $\text{Cl}^{(-)}$ к тройной связи:



Альтернативно авторы допускают, что перегруппировка может происходить в ионе карбония с образованием промежуточного алленового про-

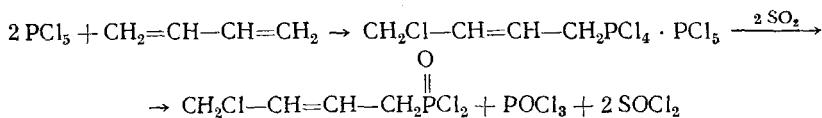
изводного. Переход атома хлора от фосфора к положительно заряженному углероду может затем завершить реакцию:



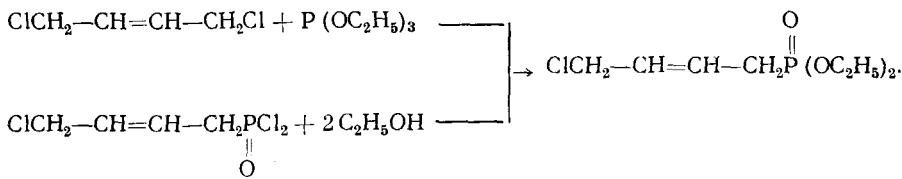
Развиваемые новые представления о механизме реакций пятихлористого фосфора с непредельными соединениями позволяют сделать некоторые выводы о реакционной способности непредельных углеводородов в этих реакциях. По мере увеличения кислотности в ряду непредельных углеводородов должно облегчаться их фосфорилирование пятихлористым фосфором; это и наблюдается в действительности.

2. Реакция пятихлористого фосфора с углеводородами с сопряженной системой двойных и тройных связей

Первые сведения о реакции пятихлористого фосфора с простейшим из углеводородов с сопряженной системой двойных связей — дивинилом были сообщены Косолаповым¹⁴¹ в 1946 г. Образующийся при этом комплекс обрабатывали спиртом и полученные хлорбутенфосфиновые эфиры дегидрохлорировали до эфиров бутадиенфосфиновых кислот. По данным Косолапова, была получена смесь диэтилбутадиен-1 и диэтилбутадиен-2-фосфонатов. На этом основании предполагалось, что первоначальное присоединение пятихлористого фосфора проходило в 1,2- и 1,4-положениях. В последующих исследованиях Шота^{142, 143}, а также Анисимова и Колобовой¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ утверждалось, что присоединение пятихлористого фосфора к дивинилу идет в 1,2-положение. В работе¹⁴⁷ показана ошибочность этих данных. На основании изучения ИК спектров и встречных синтезов было доказано, что в результате разложения комплекса пятихлористого фосфора и дивинила сернистым ангидридом образуется дихлорангидрид 4-хлорбутен-2-фосфиновой кислоты:



Диалкиловые эфиры 4-хлорбутен-2-фосфиновой кислоты оказались идентичными эфиром, полученным при взаимодействии 1,4-дихлорбутена-2 с триалкилфосфитами:

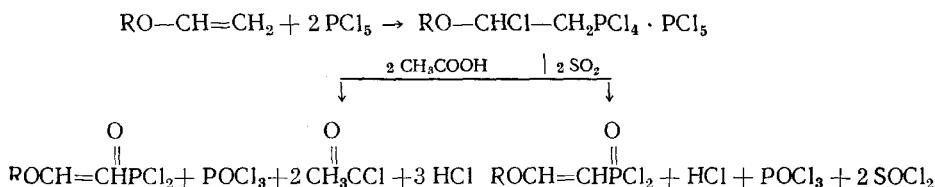


При их окислении перманганатом калия была получена хлоруксусная кислота. Продукт 1,2-присоединения в реакционной смеси мог присутствовать лишь в виде примеси. Разложение комплекса сероводородом приводит к хлорангидриду 4-хлорбутен-2-тиофосфиновой кислоты. Бутадиенфосфиновые эфиры представляют собой весьма реакционноспособные соединения, легко присоединяющие нуклеофильные реагенты, всту-

пающие в реакции диенового синтеза, и способные к полимеризации и сополимеризации¹⁴⁸. Изопрен^{146, 147} и 4-метилпентадиен-1,3^{148, 149} с пятихлористым фосфором образуют 1,2-продукты присоединения. Пятихлористый фосфор с фенилбутадиеном в отношении 1:3, фенил- и стирилтетрахлорфосфоры с фенилбутадиеном в отношении 1:1 дают *бис*-фенилбутадиенилтрихлорфосфор, фенилбутадиенил- и стирилбутадиенилтрихлорфосфор¹⁵⁰. Винилацетилен¹⁵¹ и другие углеводороды этого ряда: винилэтапроизводные¹⁵², изопропенилацетилен^{151, 153}, этинилциклогексен¹⁵⁴ реагируют с пятихлористым фосфором в мягких условиях. Промежуточные комплексы не выделялись, а сразу же разрушались сернистым ангидридом. Из винилацетилены был получен дихлорангидрид β -винил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты, этинилциклогексена — дихлорангидрид β -циклогексенил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты и винилэтапроизводного — дихлорангидрид β -винил- β -хлор- α -тилвинилфосфиновой кислоты. Из этих результатов следует, что пятихлористый фосфор с углеводородами винилацетиленового ряда образует продукты присоединения по тройной связи. Интересные результаты были получены с изопропенилацетиленом¹⁵³. Конечным продуктом реакции наряду с 1,2,3,4-тетрахлор-3-метилбутеном-1 был получен дихлорангидрид 2-хлор-3-хлорметилбутадиенилфосфиновой кислоты.

3. Реакции хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора с простыми виниловыми эфирами

Эта реакция, впервые описанная Анисимовым и Несмеяновым¹⁵⁵, в последующие годы привлекла большое внимание исследователей. В ряде работ Анисимов и Несмеянов показали, что в результате взаимодействия пятихлористого фосфора с простыми виниловыми эфирами образуются комплексные соединения. Разложение этих комплексов сернистым газом или уксусной кислотой приводит к дихлорангидридам β -алкоxивинилфосфиновых кислот¹⁵⁵⁻¹⁵⁸:

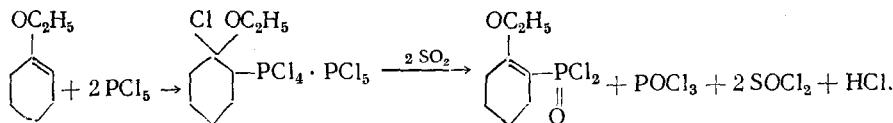


В этих реакциях были использованы самые разнообразные винилалкиловые^{144, 155, 156, 158},monoалкилвиниловые эфиры этиленгликоля¹⁵⁷ и арилвиниловые эфиры^{144, 159}. Аналогично реагируют с пятихлористым фосфором β -хлорэтилвиниловые¹⁶⁰, β -бромвинилалкиловые¹⁶¹ и простые тиовиниловые эфиры¹⁶². При разложении комплексов сероводородом образуются дихлорангириды β -алкоксивинилтиофосфиновых кислот:



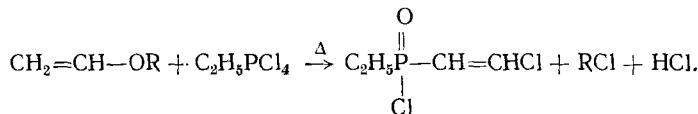
Этерификацией спиртами дихлорангидридов β -алкоксивинилфосфиновых и β -алкоксивинилтиофосфиновых кислот с хорошими выходами можно получить алкоксивинилфосфиновые и алкоксивинилтиофосфиновые эфиры — соединения весьма трудно доступные другими методами. При соотношении алкилвиниловых эфиров к пятихлористому фосфору 4:1 в конечном счете образуются хлорангидриды *бис*-алкоксивинил-

фосфиновых кислот¹⁶³. Б. А. Арбузов с сотр. ввели в реакцию с пятихлористым фосфором замещенные в α -положении простые виниловые эфиры¹⁶⁴ и циклические виниловые эфиры с двойной связью в цикле^{165, 166}. И в этих случаях реакции протекают по общей схеме:

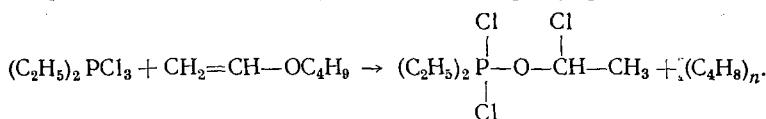


Кроме разложения комплексов различными реагентами изучалось их восстановление^{167, 168} и термическое разложение¹⁶⁰. При обработке комплексов белым фосфором в присутствии иода были получены β -алкокси-винилдихлорфосфины, при термическом разложении — алcoxи- α , β -дихлорэтиловиниловые эфиры.

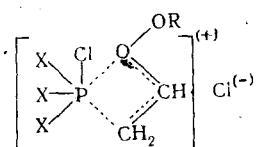
Ряд исследований проведен с фенил- и алкилтетрахлорфосфором. Анисимов и Колобова¹⁶⁹ исследовали реакцию фенилтетрахлорфосфора с этиловиниловым эфиром. При обработке комплекса сернистым ангидридом образуется хлорангидрид фенил- β -этоксивинилфосфиновой кислоты, а при обработке белым фосфором в присутствии иода — β -этоксивинилфенилхлорфосфин. Аналогичные результаты получили Цивунин, Камай и Султанова¹⁷⁰. Термическое разложение комплекса фенилтетрахлорфосфина с *n*-бутиловиниловым эфиром приводит к хлорангидриду фенил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты¹⁷¹. При термическом разложении комплекса этилтетрахлорфосфора с простыми виниловыми эфирами^{170, 172}, независимо от строения алcoxильной группы, образуется одно и то же вещество — хлорангидрид этил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты:



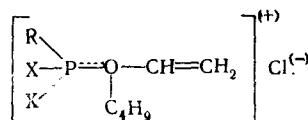
Интересно протекают реакции с диэтил- и дифенилтрихлорфосфором. Диэтилтрихлорфосфор с *n*-бутиловиниловым эфиром образует комплекс, соответствующий диэтил- α -хлорэтоксихлорфосфору¹⁷³:



Термическое разложение этого комплекса приводит к хлорангидриду диэтилфосфиновой кислоты. В случае реакций дифенилтрихлорфосфора и трифенилдихлорфосфора с *n*-бутиловиниловым эфиром были получены соответственно дифенил- α -хлорэтоксихлорфосфор и трифенил- α -хлорэтоксихлорфосфор. Предполагается¹⁷³, что в этих реакциях молекула винилового эфира с хлоридом фосфора образует многоцентровую систему, обусловленную наличием свободных π -орбит фосфора и сопряженной системой π -электронов (π -комплекс)

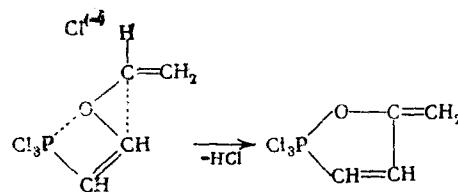


По сравнению с пятихлористым фосфором занятость $d\pi$ -орбит фосфора у хлоридов типа $RPCl_4$, R_2PCl_3 , R_3PCl_2 постепенно уменьшается. Это приводит к увеличению стабилизации π -комплексов

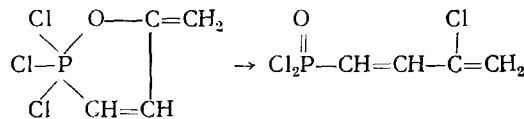


где X может быть R или Cl . При их термическом расщеплении образуется значительное количество хлорангидридов алкил- или диалкилфосфиновых кислот.

σ -Стабилизация комплексов обязана образованию β -алкооксивинил-алкилхлорфосфоров. Эти представления были использованы и для объяснения механизма реакции пятихлористого фосфора с дивиниловым эфиром^{174, 175}. При разложении комплекса сероводородом выделяется кристаллический продукт, образование которого представляется схемой:

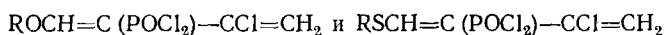


При нагревании этого продукта образуется дихлорангидрид γ -хлорбутадиенилфосфиновой кислоты:

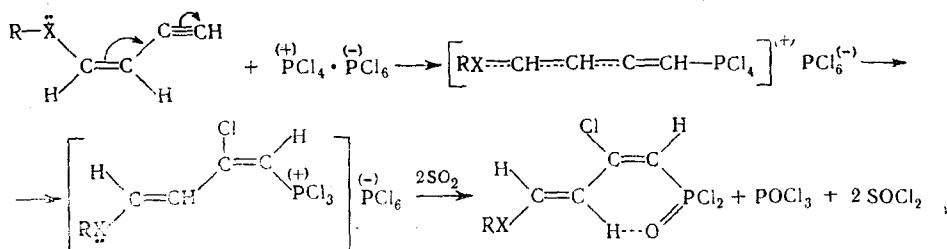


Строение циклического продукта согласуется со спектрами ПМР и ЯМР.

Шостаковский с сотр.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸, изучая реакции пятихлористого фосфора с этинилвинилалкиловыми и этинилвинилтиоалкиловыми эфирами вначале полагали, что они протекают по двойной связи с образованием (после разложения комплексов сернистым газом) продуктов, имеющих строение:



Впоследствии ими же была показана ошибочность своих первоначальных представлений¹⁷⁹; реакция протекает по тройной связи в соответствии со схемой:



где X=O или S. В результате образуются дихлорангидриды 4-алкокси-(алкилтио)-2-хлорбутадиен-1,3-фосфиновой кислоты.

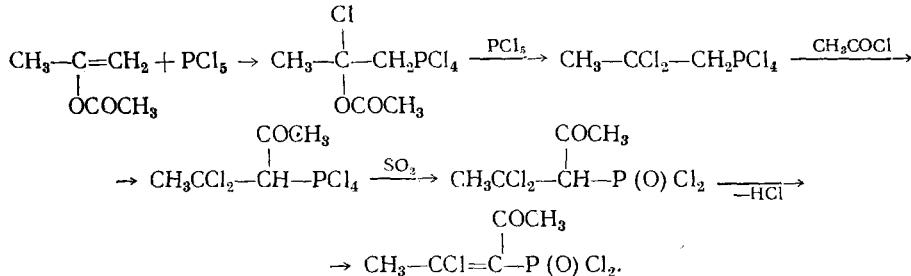
Весьма удобный метод синтеза дихлорангидридов алcoxивинилфосфиновых кислот или β -алcoxис- α -алкилфосфиновых кислот недавно разработали Петров, Ракша и Виноградов¹⁸⁰. Предлагается действовать пятихлористым фосфором на простые эфиры, которые, хлорируясь, а затем дегидрохлорируясь, переходят в виниловые эфиры:



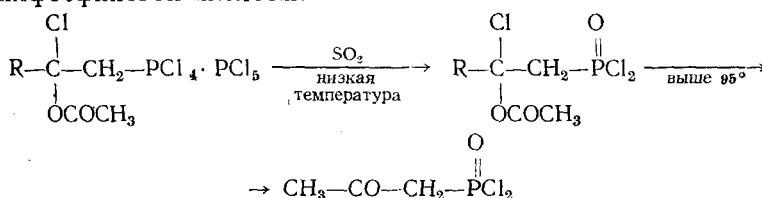
Далее реакция идет по обычной схеме. При обработке комплекса серо-водородом дихлорангидриды β -алкоокси- α -алкилвинилтиофосфиновых кислот образуются с выходом до 80 %. Эта простая по своему оформлению реакция делает легко доступным ряд интересных фосфорорганических соединений.

4. Реакции пятихлористого фосфора со сложными эфирами енолов

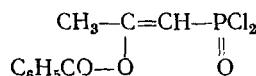
Луценко и Кирилов, впервые изучившие этот тип реакций, предположили, что в первой фазе она протекает по обычной схеме; образовавшийся продукт присоединения далее подвергается хлорированию пятихлористым фосфором, а затем взаимодействует с хлористым ацетилом¹⁸¹. Обработка сернистым ангидридом комплексов должна приводить к дихлорангидридам α -ацетил- β , β -дихлоралкилфосфиновых кислот:



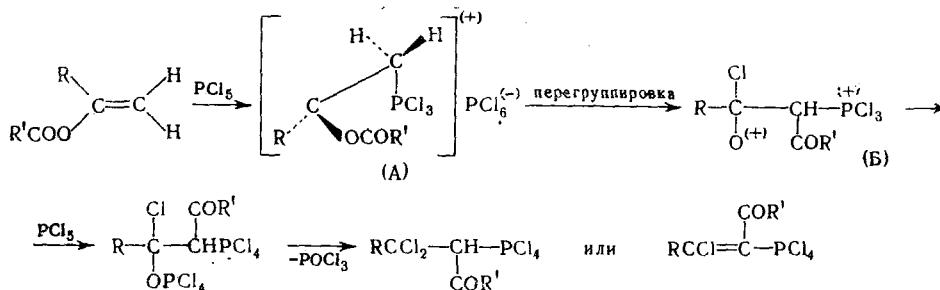
Авторам удалось выделить первоначальный комплекс при низкой температуре. Обработка его сернистым ангидридом приводит к дихлорангидриду β -хлор- β -ацетоксиалкилфосфиновых кислот¹⁸²⁻¹⁸⁴. При нагревании с выделением хлористого ацетила он превращается в дихлорангидрид ацетонилфосфиновой кислоты:



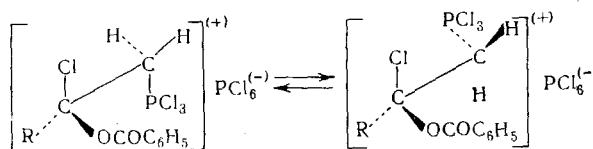
В случае эфира бензойной кислоты наблюдалось выделение хлористого водорода из комплекса и образование, в конечном счете, непредельного хлорангидрида¹⁸⁵:



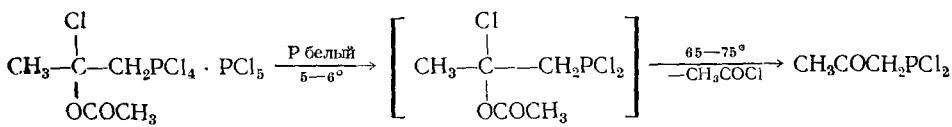
В дальнейшем авторы для объяснения механизма реакций пятихлористого фосфора со сложными эфирами енолов выдвинули новую схему, включающую внутримолекулярную перегруппировку первоначально образующегося комплекса¹⁸⁵⁻¹⁸⁷:



Отрыв протона от α -углеродного атома в (А) осуществляется анионом $\text{PCl}_6^{(-)}$. Возникающий биполярный ион (Б), взаимодействуя с пятихлористым фосфором, переходит в промежуточное соединение (В), распадающееся далее с образованием конечных продуктов. Эта схема с учетом конформации промежуточного комплекса (А) позволяет объяснить, например, своеобразное поведение изопропенилбензоата в реакции с пятихлористым фосфором. Из-за больших размеров бензоилоксигруппы и PCl_3 -группы их *цик*-расположение в комплексе затруднено; более выгодной является конформация при *транс*-расположении этих групп:



При этом меняется положение подвижного атома водорода и перегруппировка затрудняется, более вероятным становится *транс*-элиминирование хлористого водорода. При восстановлении комплексов (А) белым фосфором при низкой температуре ($5-6^\circ$), т. е. в условиях, исключающих возможность перегруппировки, образуется β -кетоалкилдихлорфосфин¹⁶⁷:

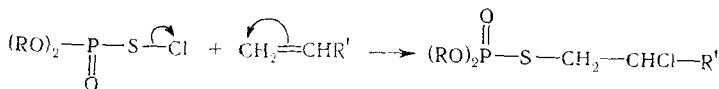


При более высокой температуре ($10-12^\circ$) реакция протекает в двух направлениях — восстановления и перегруппировки. Тогда образуются ацетондихлорфосфин и дихлорангидрид α -ацетил- β -хлорпропенилфосфиновой кислоты.

5. Присоединение диалкилхлортио- и диалкилхлорселено-фосфатов к непредельным соединениям

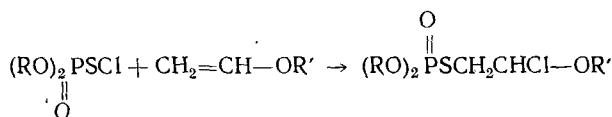
Диалкилхлортио- и диалкилхлорселенофосфаты содержат весьма подвижный атом галогена, обеспечивающий легкое присоединение этих соединений по кратной углерод-углеродной связи. Диалкилхлортиофосфаты были получены при действии хлора или хлористого сульфурила на

диалкилмонотиофосфаты, триалкилтионфосфаты, ди(диалкилфосфон)ди-сульфиды. Диэтилхлорсelenофосфат был получен при действии хлористого сульфурила на триэтилсelenофосфат¹⁸⁸. Михальский с сотрудниками, впервые получившие соединения этого типа, осуществили присоединение их к ряду симметричных и несимметричных углеводородов этиленового ряда: этилену¹⁸⁹⁻¹⁹², пропилену¹⁹³, изобутилену¹⁹⁴, тетраметиэтилену¹⁸⁹, циклогексену¹⁸⁸, стиролу, стильтбену¹⁹⁵. Реакции протекают очень легко при пропускании газообразных углеводородов и при медленном прибавлении жидких углеводородов к диалкилхлортио- или диалкилхлорсelenофосфатам при комнатной или более низкой температуре, обычно в растворе бензола. В случае несимметричных олефинов порядок присоединения реагентов определяется их поляризацией

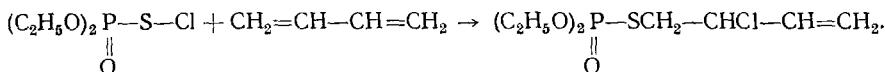


Выходы продуктов присоединения составляют 60—95%.

Также очень легко диалкилхлортио- и диалкилхлорсelenофосфаты присоединяются к простым виниловым^{188, 196, 197} и тиовиниловым¹⁹⁸ эфирам. И в этих реакциях порядок присоединения определяется нуклеофильным характером двойной связи, имеющей в качестве заместителей электронодонорные аллоксильные или тиоалкильные группы:



Из соединений с сопряженной системой двойных связей в реакции с диэтилхлортиофосфатом был использован только дивинил¹⁹⁹. Образуется 1,2-продукт присоединения:



ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1864 (1945).
2. M. S. Kharasch, Am. pat. 2489091 (22.XI.1949); C. A., **44**, 2009 (1950).
3. B. Fontal, H. Goldwhite, Chem. Commun. (London), **6**, 111 (1965).
4. E. C. Ladd, J. R. Little, Am. pat. 2510699 (6.V.1950); C. A., **44**, 7348 (1950).
5. J. R. Little, P. E. Hartman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 96 (1966).
6. H. Trivedi, Bull. Acad. Sci. United Provinces Agra and Oudh Allahabad, India, **3**, 23 (1933); C. A., **28**, 1272 (1934).
7. E. Jungermann, J. J. McBride, J. Org. Chem., **26**, 4182 (1961).
8. E. Jungermann, J. J. McBride, R. Clutter, A. Mais, Там же, **27**, 606 (1962).
9. J. J. McBride, E. Jungermann, J. V. Killheffer, R. J. Clutter, Там же, **27**, 1833 (1962).
10. E. Jungermann, J. J. McBride мл., R. Clutter, A. Mais, Angew. Chem., **74**, 392 (1962).
11. Wm. B. McCormick, Am. pat. 2663737 (1953); C. A., **49**, 7601 (1955).
12. Wm. B. McCormick, Am. pat. 2663738 (1953); C. A., **49**, 7602 (1955).
13. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 65.
14. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, в сб. Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. II конф., Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 153.
15. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 581.
16. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 3144 (1961).

17. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 783 (1963).
18. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 3858 (1963).
19. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, В. М. Ерохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2074.
20. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, В. М. Ерохина, Там же, **1965**, 1820.
21. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1886 (1964).
22. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 356 (1964).
23. I. G. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking, Chem. & Ind., **1962**, 359.
24. I. G. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking, N. N. Hughes, J. Chem. Soc., **1965**, 2184.
25. Н. А. Разумова, И. М. Трескунова, ЖОХ, **34**, 2949 (1964).
26. Г. М. Боголюбов, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 3419 (1963).
27. G. Markl, Angew. Chem., **77**, 1109 (1965).
28. E. Howard, мл., M. Braid, Diss. Abstr., **23**, 434 (1962); Angew. Chem., **77**, 1109 (1965).
29. L. D. Quinn, D. A. Mathewes, J. Org. Chem., **29**, 836 (1964).
30. U. Hasserodt, K. Hunger, F. Korte, Tetrahedron, **19**, 1563 (1963).
31. H. Weikamp, F. Korte, Ztschr. Anal. Chem., **204** (4), 245 (1964).
32. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Авт. свид. СССР по заявке 820601/23—4 от 18.II.1963; РЖХим., **1966**, 2Н 118П.
33. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, ДАН, **158**, 1105 (1964).
34. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, ДАН, **159**, 582 (1964).
35. Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, А. О. Визель, Т. В. Зыкова, ДАН, **159**, 1062 (1964).
36. K. Hunger, U. Hasserodt, F. Korte, Tetrahedron, **20**, 1594 (1964).
37. K. Hunger, F. Korte, Tetrahedron Letters, **1964**, 2855.
38. M. Green, J. Chem. Soc., **1965**, 541.
39. L. D. Quinn, I. P. Gratz, R. E. Montgomery, Tetrahedron Letters, **1965**, 2187.
40. А. А. Петров, Н. А. Разумова, А. Х. Вознесенская, ЖОХ, **34**, 3512 (1964).
41. Н. А. Разумова, А. А. Петров, А. Х. Вознесенская, К. И. Новицкий, ЖОХ, **36**, 244 (1966).
42. T. W. Campbell, J. J. Monagle, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1493 (1962).
43. T. W. Campbell, J. J. Monagle, V. S. Foldi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3673 (1963).
44. W. Fossek, Monatsh, **5**, 121 (1884); C., **1884**, 454.
45. W. Fossek, Monatsh, **5**, 627 (1884); C., **1885**, 88.
46. W. Fossek, Monatsh, **7**, 20 (1886); C., **1886**, 321.
47. A. Michaelis, Chem. Ber., **17**, 1273 (1884).
48. A. Michaelis, Chem. Ber., **18**, 898 (1885).
49. A. Michaelis, Chem. Ber., **19**, 1009 (1886).
50. A. Michaelis, Ann., **293**, 193 (1896).
51. A. Michaelis, A. Flemming, Chem. Ber., **34**, 1291 (1901).
52. H. J. Page, J. Chem. Soc., **101**, 423 (1912).
53. J. B. Conant, A. D. Mac Donald, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2337 (1920).
54. J. B. Conant, Там же, **43**, 1705 (1921).
55. J. B. Conant, B. B. Coopé, Там же, **44**, 2530 (1922).
56. J. B. Conant, J. B. S. Braverman, R. E. Hussey, Там же, **45**, 165 (1923).
57. J. B. Conant, A. D. Mac Donald, A. M. Kinney, Там же, **43**, 1928 (1921).
58. J. B. Conant, V. H. Wallingford, S. S. Gandheker, Там же, **45**, 762 (1923).
59. J. B. Conant, Там же, **39**, 2679 (1917).
60. J. B. Conant, A. A. Cook, Там же, **42**, 830 (1920).
61. J. B. Conant, S. M. Pollack, Там же, **43**, 1665 (1921).
62. J. B. Conant, A. H. Bump, H. S. Holt, Там же, **43**, 1677 (1921).
63. J. B. Conant, V. H. Wallingford, Там же, **46**, 192 (1924).
64. J. B. Conant, E. L. Jackson, Там же, **46**, 1003 (1924).
65. Б. С. Цивунин, Г. Камай, Р. Р. Шагидуллин, Р. Ш. Хисамутдинов, ЖОХ, **35**, 1998 (1965).
66. K. L. Freeman, M. J. Gallagher, Tetrahedron Letters, **1966**, 121.
67. L. R. Drake, C. S. Marvel, J. Org. Chem., **2**, 387 (1937).
68. L. Anschutz, E. Klein, G. Germarck, Chem. Ber., **77**, 726 (1944).
69. Н. И. Ризположенский, в сб. Некоторые вопросы органической химии, Изд. Казанского Гос. ун-та, Казань, 1964, стр. 122.
70. М. И. Кабачник, Усп. химии, **16**, 403 (1947).
71. М. И. Кабачник, Т. И. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 540.
72. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Там же, **1951**, 185.

73. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Там же, **1950**, 39.
74. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, ДАН, **75**, 219 (1950).
75. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ДАН, **158**, 907 (1964).
76. В. С. Абрамов, ДАН, **95**, 991 (1954).
77. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, ДАН, **166**, 615 (1966).
78. В. К. Хайруллин, Авт. свид. СССР по заявке 913 555/23—4 от 23 июля 1964; Бюлл. 16, 6 авг. 1965.
79. В. К. Хайруллин, ДАН, **162**, 827 (1965).
80. В. К. Хайруллин, Р. Р. Шагидуллин, ЖОХ, **36**, 289 (1966).
81. В. К. Хайруллин, А. В. Пудовик, ЖОХ, **36**, 494 (1966).
82. А. Н. Пудовик, В. К. Хайруллин, Т. И. Собчук, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 932.
83. В. К. Хайруллин, Т. И. Собчук, А. Н. Пудовик, ЖОХ, **36**, 296 (1966).
84. В. Н. Елисеенков, А. Н. Пудовик, В. К. Хайруллин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1582.
85. В. С. Цивунин, Г. Камай, С. Х. Нуртдинов, ЖОХ, **36**, 1223 (1966).
86. I. O. Claiton, W. L. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3880 (1948).
87. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, **67**, 293 (1949).
88. R. Graf, Chem. Ber., **85**, 9 (1952).
89. Л. С. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, **73**, 333 (1950).
90. М. К. Баранов, Ю. М. Зиновьев, Т. К. Скрипач, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **28**, 1628 (1958).
91. H. Vilcsek, F. Rochlitz, Пат. ФРГ, 1103922 (1961); РЖХим., **1963**, 3, Н93.
92. F. Rochlitz, H. Vilcsek, Пат. ФРГ, 1108687 (1962); РЖХим., **1963**, 21, Н66.
93. F. Rochlitz, H. Vilcsek, Angew. Chem., **74**, 970 (1962).
94. C. Hauck, F. Rochlitz, H. Vilcsek, Пат. ФРГ, 1123667 (1962); РЖХим., **1963**, 24, Н34.
95. Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **29**, 615 (1959).
96. A. F. Isbell, E. T. Wadsworth, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6042 (1956).
97. F. R. Mayo, L. J. Dugham, K. S. Griggs, Там же, **85**, 3156 (1963).
98. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ДАН, **109**, 98 (1956).
99. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ЖОХ, **29**, 3947 (1959).
100. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Т. Г. Спиридонова, ЖОХ, **29**, 1139 (1959).
101. Ю. М. Зиновьев, Т. Г. Спиридонова, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **29**, 3594 (1959).
102. А. Я. Якубович, Л. З. Соборовский, Л. И. Мулер, В. С. Фаермарк, ЖОХ, **28**, 317 (1958).
103. Р. И. Быстрова, Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **24**, 380 (1954).
104. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, ЖОХ, **35**, 354 (1965).
105. Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 96.
106. Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **24**, 380 (1954).
107. Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **30**, 1571 (1960).
108. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, ЖОХ, **24**, 516 (1954).
109. Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **26**, 3030 (1956).
110. Ю. М. Зиновьев, В. Н. Кулакова, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **28**, 1551 (1958).
111. J. E. Marsh, M. A. Balliol, J. A. Gardner, J. Chem. Soc., **59**, 648 (1891).
112. J. E. Marsh, J. A. Gardner, Там же, **65**, 37 (1894).
113. C. Harnist, Chem. Ber., **63**, 2307 (1930).
114. E. Bergman, A. Bondi, Там же, **63**, 1158 (1930).
115. E. Bergman, A. Bondi, Там же, **64**, 1455 (1931).
116. E. Bergman, A. Bondi, Там же, **66**, 286 (1933).
117. E. Bergman, A. Bondi, Там же, **66**, 278 (1933).
118. W. Schlenk, E. Bergman, Ann., **463**, 1 (1928).
119. C. M. Moureu, C. Diffrasse, Bull. Soc. chim. France, [4], **43**, 1381 (1928); C., **1929**, I, 1103.
120. L. Anschutz, F. Koenig, F. Otto, H. Walbrecht, Ann., **525**, 297 (1936).
121. G. M. Kosolapoff, W. F. Huber, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2540 (1946).
122. W. H. Woodstock, Am. pat., 2471472 (1949); C. A., **43**, 7499 (1949).
123. W. H. Woodstock, Am. pat., 2495799 (1950); C. A. **44**, 3517 (1950).
124. G. M. Kosolapoff, J. F. McCullough, J. Am. Chem. Soc., **73**, 855 (1951).
125. P. Hoering, F. Baum, Chem. Ber., **41**, 1914 (1908).

126. Ю. М. Зиновьев, В. Н. Кулакова, Л. З. Соборовский, *ЖОХ*, **27**, 151 (1957).
127. Г. К. Федорова, А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, **30**, 4044 (1960).
128. Г. К. Федорова, О. В. Кирсанов. Доповіді АН УРСР, **8**, 1086 (1960).
129. К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 803.
130. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Там же, **1956**, 16.
131. E. N. Walsh, Am. пат. 2685603 (3.VIII. 1954); С. А., **49**, 10358 (1955).
132. W. H. Woodstock, E. N. Walsh, Am. пат. 2685602 (3.VIII. 1954); С. А., **49**, 10358 (1955).
133. Х. Иосиока, С. Хориэ, Японск. пат. 11823 (1962); РЖХим., **2**, Н367, **1964**.
134. Г. К. Федорова, Я. П. Шатурский, А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, Проблемы органического синтеза, **1965**, 258.
135. Г. К. Федорова, Я. П. Шатурский, А. В. Кирсанов, Там же, стр. 263.
136. E. N. Walsh, T. M. Beck, W. H. Woodstock. J. Am. Chem. Soc., **77**, 929 (1945).
137. Г. Камай, В. С. Цивунин, С. Х. Нуртдинов, *ЖОХ*, **35**, 1817 (1965).
138. Е. Ф. Гречкин, Л. В. Калабина, Доповіді АН УРСР, **10**, 1354 (1963).
139. К. Н. Анисимов, Б. В. Копылова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 277.
140. A. Meisters, J. M. Swan, Austral. J. Chem., **18**, 155 (1965).
141. G. M. Kosolapoff, Am. пат. 2871263 (1945); С. А., **40**, 1536 (1946).
142. J. N. Short, Am. пат. 2818406 (1957); С. А., **52**, 6407 (1958).
143. J. N. Short, Am. пат. 2871263 (1959); С. А., **53**, 11225g (1959).
144. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, в сб. Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. I конф. Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 232.
145. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 923.
146. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Там же, **1956**, 927.
147. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, *ЖОХ*, **31**, 1693 (1961).
148. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. И. Ишмаева, *ЖОХ*, **33**, 2509 (1963).
149. G. B. Bachta, R. E. Hatton, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1513 (1944).
150. Г. К. Федорова, Я. П. Шатурский, *ЖОХ*, **36**, 1262 (1966).
151. Б. А. Вовси, Ю. А. Шаранин, А. А. Петров, Л. К. Маслий, Т. В. Яковлева, Науч. докл. Высшей школы, Химия и хим. технол., **1958**, № 2, 335.
152. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, В. И. Савченко, *ЖОХ*, **29**, 4096 (1959).
153. К. Н. Анисимов, Г. М. Кунецкая, Н. А. Словохотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 64.
154. К. Н. Анисимов, Г. М. Кунецкая, Там же, **1961**, 274.
155. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Там же, **1954**, 610.
156. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Там же, **1954**, 796.
157. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Там же, **1954**, 799.
158. К. Н. Анисимов, Б. В. Райсбаум, Там же, **1958**, 1208.
159. А. В. Калабина, Н. А. Дубовик, Изв. Физ.-хим. ин-та при Иркутском Ун-те, **6**, 131 (1961).
160. В. С. Цивунин, Г. Камай, С. В. Фридланд, *ЖОХ*, **33**, 2146 (1963).
161. М. Ф. Шостаковский, Л. И. Шмонина, И. М. Тихомирова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 2193.
162. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Там же, **1956**, 23.
163. Г. К. Федорова, А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, **35**, 1483 (1965).
164. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 675.
165. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **137**, 855 (1961).
166. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 71.
167. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Там же, **1962**, 442.
168. Л. В. Фосс, В. В. Кудинова, Г. В. Постникова, И. Ф. Луценко, ДАН, **146**, 1106 (1962).
169. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 444.
170. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, Д. Б. Султанова, *ЖОХ*, **33**, 2149 (1963).
171. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, Р. Ш. Хисамутдинова, А. М. Смирнов, *ЖОХ*, **35**, 1231 (1965).
172. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, Г. К. Макеева, ДАН, **135**, 1157 (1960).
173. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, Р. Ш. Хисамутдинова, ДАН, **164**, 594 (1965).
174. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, С. В. Фридланд, *ЖОХ*, **36**, 436 (1966).
175. В. С. Цивунин, С. В. Фридланд, Т. В. Зыкова, Г. Х. Камай, *ЖОХ*, **36**, 1424 (1966).

176. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Л. И. Шмонина, Г. С. Васильев, Б. В. Лопатин, *ЖОХ*, **30**, 2836 (1960).
177. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, *ЖОХ*, **30**, 2832 (1960).
178. М. И. Батуев, Л. И. Шмонина, А. Д. Матвеева, М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 513.
179. Г. С. Васильев, Е. Н. Прилежаева, В. Ф. Быстров, М. Ф. Шостаковский, *ЖОХ*, **35**, 1350 (1965).
180. К. А. Петров, М. А. Ракша, В. Л. Виноградов, *ЖОХ*, **36**, 715 (1966).
181. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, *ДАН*, **128**, 89 (1959).
182. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Г. Б. Постникова, *ЖОХ*, **31**, 2034 (1961).
183. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, *ДАН*, **132**, 842 (1960).
184. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, *Годишник Софийск. ун-т. физ.-матем. фак.*, кн. 3, **1962**, 135; *РЖХим.*, **1964**, 1Ж243.
185. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, см.¹⁴, стр. 237.
186. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, *ЖОХ*, **31**, 3594 (1961).
187. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, *Годишник Софийск. ун-т. физ.-матем. фак.*, кн. 3, **1962**, 165; *РЖХим.*, **1964**, 3Ж290.
188. Ян Михальский, А. Марковская, *ДАН*, **136**, 108 (1961).
189. J. Michalski, B. Lenard, *Roczn. Chem.*, **30**, 655 (1956).
190. B. Borecka, J. Michalski, S. Musierowicz, Там же, **32**, 1301 (1958).
191. К. А. Петров, А. А. Неймышева, *ЖОХ*, **29**, 3030 (1959).
192. J. Michalski, B. Pliszka-Krawiecka, A. Skoweronska, *Roczn. Chem.*, **37**, 1479 (1963).
193. B. Borecka, T. Karczka, J. Michalski, Там же, **36**, 87 (1962).
194. J. Michalski, J. Modro, Там же, **35**, 1537 (1961).
195. A. Markowcka, J. Michalski, Там же, **38**, 1141 (1964).
196. J. Michalski, S. Musierowicz, Там же, **36**, 1655 (1962).
197. J. Michalski, S. Musierowicz, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 565.
198. D. William, Ам. пат., 2864740 (16.XII, 1958); *РЖХим.*, **1960**, 49106.
199. А. Н. Пудовик, Э. А. Ишмаева, *ЖОХ*, **36**, 2080 (1965).

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова
АН СССР, Казань